whole vols. 32.20

22.f.10

Dr. Bennett F. Davenport,
751 TREMONT ST.
BOSTON, - - MASS.

Digitized by the Internet Archive
in 2025

https://archive.org/details/lehrbuchderpharm0000drhu

LEHRBUCH

DER

PHARMACEUTISCHEN

CHEMIE.

VON

Dr. HUGO SCHWANERT,
ordentl. Professor der Chemie an der Universität zu Greifswald.

IN DREI BÄNDEN.
MIT ZAHLREICHEN HOLZSCHNITT-ILLUSTRATIONEN.

ERSTER BAND.

MIT 146 HOLZSCHNITT-ILLUSTRATIONEN UND EINER SPECTRALTAFEL.

BRAUNSCHWEIG,
C. A. SCHWETSCHKE UND SOHN.
(M. BRUHN.)
1880.

LEHRBUCH

DER

PHARMACEUTISCHEN CHEMIE.

VON

Dr. HUGO SCHWANERT,
ordentl. Professor der Chemie an der Universität zu Greifswald.

IN DREI BÄNDEN.
MIT ZAHLREICHEN HOLZSCHNITT-ILLUSTRATIONEN.

ERSTER BAND.

MIT 146 HOLZSCHNITT-ILLUSTRATIONEN UND EINER SPECTRALTAFEL.

BRAUNSCHWEIG,
C. A. SCHWETSCHKE UND SOHN.
(M. BRUHN.)
1880.

BOSTON MEDICAL
MAY 14 1917
LIBRARY

Alle Rechte vorbehalten.

Vorrede.

Bei der Bearbeitung des Lehrbuches, dessen erster Band hier vorliegt, bin ich von der Ansicht ausgegangen, dass nur Derjenige Kenntnisse über die in der Pharmacie gebräuchlichen chemischen Präparate sich erwerben kann, dem die wichtigeren physikalischen Gesetze, die hauptsächlichsten physikalischen und chemischen Eigenschaften der Körper, sowie die Grundlehren der allgemeinen Chemie bekannt sind, dass ihm zur Gewinnung einer Einsicht in die Constitution, Bildung und Zersetzung pharmaceutisch-chemischer Präparate auch die Kenntniss einer grösseren Anzahl von Verbindungen nicht fehlen darf, welche in der Pharmacie nicht verwendet werden. Es müssen in der pharmaceutischen Chemie alle in der Medicin gebräuchlichen chemischen Präparate, auch zu ihnen in Beziehung stehende Verbindungen berücksichtigt werden, es können aber in ihr viele Thatsachen unerwähnt bleiben, viele Stoffe fehlen, welche für die reine Chemie wichtig sind, während für diese minder wichtige, theoretisch wenig interessante Verbindungen darin aufgenommen sein müssen, eben weil sie medicinische Verwendung finden.

Dem gemäss habe ich mich bemüht, in diesem ersten Bande zunächst die wichtigeren physikalischen Eigenschaften der Körper zu beschreiben, ihr physikalisches Verhalten darzulegen, welches bei Darstellung, Erkennung und Prüfung pharmaceutisch-chemischer Präparate in Betracht kommt. Darauf habe ich allgemeine chemische Eigenschaften der Körper und Theorien angeführt, ohne deren Kenntniss ein Verständniss der Bildung und Constitution, der gegenseitigen Einwirkung, chemischen Aehnlichkeit oder Verschiedenheit der Verbindungen unmöglich ist. Bei der folgenden Bearbeitung der Nichtmetalle und ihrer Verbindungen mit einander aber habe ich nicht nur diejenigen ausführlich beschrieben, welche in der Pharmacie Verwendung finden, oder früher gefunden haben, sondern auch solche kurz angeführt, welche bei Darstellung jener benutzt werden oder auftreten, bei ihrer Zersetzung und Prüfung im Gebrauch sind, oder in ihrer Constitution und ihrem chemischen Verhalten pharmaceutischen Präparaten nahe stehen.

Dass in diesem Bande auch Kohlenstoff und mehrere seiner Verbindungen aufgenommen sind, die streng genommen in die organische pharmaceutische Chemie gehören, findet darin seine Erklärung, dass die Mehrzahl jener Verbindungen in Salzen vorkommen, die übersichtlicher mit den Salzen unorganischer Säuren, als mit organischen Verbindungen zusammengestellt werden.

Bei der Bearbeitung des Bandes bin ich natürlich eigenen Untersuchungen und Erfahrungen gefolgt. Dass ich zugleich die sehr umfangreiche pharmaceutisch-chemische Literatur berücksichtigt, sowie mehrere physikalische und chemische Werke benutzt habe, will ich schliesslich hervorheben und bemerken, dass ich überall die Namen der Forscher genannt habe, welche angeführte Theorien aufgestellt, mitgetheilte Untersuchungen ausgeführt haben.

Greifswald, im August 1879.

H. Schwanert.

Inhaltsverzeichniss des ersten Bandes.

Seite
Einleitung 1
- Chemie und Physik 1
- Pharmaceutische Chemie 3
- Masse, Massentheilchen, Schwere 4
- Gewicht, Lebendige Kraft 5
- Wärme, Aggregatzustände 6
- Schmelzpunkt, Siedepunkt, Erstarrungspunkt 7
- Lösung, Mischung, Absorption 8

Physikalische Eigenschaften der Körper 11

Gestalt fester Körper 11
- Amorphe Körper, Krystalle 11
- Krystallsysteme 12
- Holoëdrische und hemiëdrische Krystalle 20
- Dimorphismus und Isomorphismus 22

Ausdehnung und Zusammenziehung bei Temperaturveränderungen 23
- Dilatometer 25
- Thermometer 28
- Bestimmung des Schmelz-, Erstarrungs- und Siedepunkts . . . 31

Latente Wärme 35

Specifische Wärme 36

Absolutes Gewicht 37
- Wage, Schwerpunkt, Gleichgewicht 37
- Gewichte 40
- Metersystem 41

Specifisches Gewicht 43
- a. Bestimmung des specifischen Gewichts fester Körper 45
  - Archimedisches Princip 45
  - Hydrostatische Wage 46
  - Nicholson's Aräometer 48
- b. Bestimmung des specifischen Gewichts flüssiger Körper . . . 49
  - **Mohr's, Westphal's, Reimann's** Wage 50
  - Aräometer 56
  - Volumeter, Densimeter 57

Seite

c. Bestimmung des spec. Gewichts von Gasen und Dämpfen . . 59
Verhalten der Körper gegen Licht 66
1. Brechung des Lichtes 68
Spectrum 71
Continuirliches und discontinuirliches Spectrum 72
Spectralanalyse 74
Spectralapparat 76
Umkehr des Spectrums 82
2. Absorption des Lichtes 84
3. Reflexion des Lichtes 86
Glasglanz, Metallglanz 86
Farbige, durchsichtige, undurchsichtige Körper 87
Fluorescenz und Phosphorescenz 88
4. Polarisation des Lichtes 89
Polarisationswinkel, Polarisationsebene 90
Nicol'sches Prisma 92
Polarisationsapparat 96
Specifische Drehung 98
Elektricität und Galvanismus 100
Leiter und Nichtleiter der Elektricität 100
Elektrische Funken 102
Elektrophor 102
Elektrisirmaschine 103
Elektrischer Strom 106
Galvanischer Strom 107
Volta'sche Säule 108
Constante Batterien 110
Chemische Eigenschaften der Körper 115
Elemente 116
Organische und unorganische Chemie 116
Chemische Verbindungen 116
Elektrochemische Theorie 118
Elektronegative und elektropositive Elemente 121
Aequivalent 121
Atom und Molekül 123
Atomistische Hypothese, Avogadro's Hypothese 124
Bestimmung des Molekulargewichts 129
Bestimmung des Atomgewichts 130
Chemische Zeichen und Formeln 135
Chemische Gleichungen und stöchiometrische Berechnungen 138
Valenz der Elemente 146
Elementradikale 152
Radikale 154
Chemische Formeln 157
a. Typische Formeln 158
b. Structurformeln 164

Seite
Isomerie, Metamerie, Polymerie 165
Constitution und Nomenclatur der wichtigsten chemischen Verbindungen 168
    Metalloide und Metalle 168
    Säuren 170
    Anhydrosäuren, Säureanhydride 173
    Basen 174
    Oxyde, Oxydule 175
    Salze 176
    Neutrale, saure, basische Salze 180
    Doppelsalze 182
Elektrolyse chemischer Verbindungen 184
Gruppirung der Elemente und ihrer Verbindungen 189

Pharmaceutische unorganische Chemie.

Wasserstoff 191
    Graham's Hydrogenium 200

Electronegative Elemente, Nichtmetalle.

Chlor. 202
    Chlorwasser (Aqua chlorata) 212
    Verbindungen des Chlors 219
    Chlor und Wasserstoff 219
        a) Rohe Salzsäure 222
        b) Reine Salzsäure 223
        c) Verdünnte Salzsäure 230
Jod 233
    Jodtinctur (Tinctura jodi) 244
    Verbindungen des Jods 248
    Jod und Wasserstoff 248
    Jodwasserstoffsäure 250
    Jod und Chlor 253
Brom 254
    Verbindungen des Broms 262
    Brom und Wasserstoff 262
    Bromwasserstoffsäure 264
    Brom und Chlor 269
    Brom und Jod 269
Fluor 269
    Verbindungen des Fluors 271
    Fluor und Wasserstoff 271
    Flusssäure 272
    Fluor und Jod 275
Sauerstoff 275
    Ozon (activer Sauerstoff) 284
    Verbindungen des Sauerstoffs 293
    Sauerstoff und Wasserstoff 297

Seite

Wasser 297
Wasserstoffsuperoxyd 341
Sauerstoff und Chlor 343
Chlormonoxyd, Unterchlorige Säure 343
Chlortrioxyd, Chlorige Säure 345
Chlordioxyd, Chlorsäure 346
Ueberchlorsäure 347
Sauerstoff und Brom 348
Unterbromige Säure, Bromsäure 348
Sauerstoff und Jod 348
Jodpentoxyd, Jodsäure 349
Ueberjodsäure 350

Schwefel 352
Rhombischer, monokliner, amorpher Schwefel 359
Stangenschwefel 365
Sublimirter Schwefel 366
Gereinigter Schwefel 367
Gefällter Schwefel (Sulfur praecipitatum) 368
Oleum lini sulfuratum 373
Verbindungen des Schwefels 374
Schwefel und Wasserstoff 375
Wasserstoffsulfid 381
Wasserstoffsupersulfid 381
Schwefel und Chlor 381
Schwefel und Jod 383
Schwefel und Brom 383
Schwefel und Fluor 383
Schwefel und Sauerstoff 383
Schwefelsesquioxyd, Schwefeldioxyd 384
Schweflige Säure 387
Schwefeltrioxyd, Schwefelsäure 389
  a) Rauchende Schwefelsäure 392
  b) Rohe Schwefelsäure 394
  c) Reine Schwefelsäure 401
  d) Verdünnte Schwefelsäure 406
Unterschweflige Säure 412
Thioschwefelsäure, Unterschwefelsäure 413
Trithionsäure, Tetrathionsäure 414
Ueberschwefelsäure 415

Selen 416
Verbindungen des Selens 418
Selen und Wasserstoff 418
Selen und Chlor, Brom, Jod, Fluor 418
Selen uud Sauerstoff 419
Oxyde und Oxysäuren des Selens 419
Selen und Schwefel 420

Tellur 421

Seite
Verbindungen des Tellurs 422
Tellur und Wasserstoff 422
Tellur und Chlor, Brom, Jod, Fluor 422
Tellur und Sauerstoff 422
Oxyde und Oxysäuren des Tellurs 422
Tellur und Schwefel 423
Stickstoff 424
Verbindungen des Stickstoffs 433
Stickstoff und Wasserstoff 433
Ammoniak 433
Liquor ammonii caustici 437
Liquor ammonii caustici spirituosus 445
Stickstoff und Chlor, Jod, Brom 450
Stickstoff und Sauerstoff 451
Stickstoffoxydul 451
Stickstoffoxyd 453
Untersalpetrige Säure 455
Stickstofftrioxyd, Salpetrige Säure 455
Stickstofftetroxyd 457
Stickstoffpentoxyd 458
Salpetersäure 459
a) Rauchende Salpetersäure 462
b) Rohe Salpetersäure 463
c) Reine Salpetersäure 466
d) Verdünnte Salpetersäure 471
Königswasser 481
Stickstoff und Schwefel 482
Stickstoff und Selen 482
Phosphor 482
Allotropische Modificationen desselben 493
Oleum phosphoratum 496
Nachweisung des Phosphors in gerichtlichen Fällen 497
Verbindungen des Phosphors 500
Phosphor und Wasserstoff 501
Phosphor und Chlor 503
Phosphor und Jod 505
Phosphor und Brom 506
Phosphor und Sauerstoff 506
Unterphosphorige Säure 507
Phosphortrioxyd 507
Phosphorige Säure 508
Phosphorpentoxyd 509
Phosphorsäure 511
a) Orthophosphorsäure 513
b) Pyrophosphorsäure 523
c) Metaphosphorsäure 525
Acidum phosphoricum glaciale 525

Seite
Phosphor und Schwefel . . . 538
Arsen . . . 538
Verbindungen des Arsens . . . 544
Arsen und Wasserstoff . . . 545
Arsen und Chlor, Jod, Brom, Fluor . . . 548
Arsen und Sauerstoff . . . 550
Arsentrioxyd . . . 550
Arsenige Säure . . . 557
Arsenpentoxyd . . . 560
Arsensäure . . . 561
Arsen und Schwefel . . . 567
Arsendisulfid . . . 567
Arsentrisulfid . . . 568
Arsenpentasulfid . . . 570
Ausmittelung des Arsens in gerichtlichen Fällen . . . 571
Antimon . . . 589
Reinigung des Antimons . . . 594
Verbindungen des Antimons . . . 603
Antimon und Wasserstoff . . . 603
Antimon und Chlor . . . 605
Antimontrichlorid . . . 605
Antimonoxychloride . . . 611
Antimonpentachlorid . . . 614
Antimon und Jod, Brom, Fluor . . . 616
Antimon und Sauerstoff . . . 617
Antimontrioxyd . . . 618
Antimonoxysulfide . . . 623
Antimonylhydroxyd . . . 625
Antimonpentoxyd . . . 626
Metaantimonsäure, Pyroantimonsäure . . . 626
Antimonsäure . . . 627
Antimon und Schwefel . . . 629
Krystallisirtes Antimontrisulfid . . . 629
Stibium sulfuratum crudum . . . 629
Amorphes Antimontrisulfid . . . 633
Spiessglanzlebern . . . 636
Stibium sulfuratum rubeum . . . 639
Antimonpentasulfid . . . 644
Stibium sulfuratum aurantiacum . . . 645
Bor . . . 655
Allotropische Modificationen desselben . . . 656
Verbindungen des Bors . . . 658
Bor und Chlor . . . 658
Bor und Brom, Fluor . . . 659
Bor und Sauerstoff . . . 660
Bortrioxyd . . . 660
Borsäure . . . 660

Seite
Bor und Schwefel 668
Bor und Stickstoff 668
Kiesel, Silicium 669
Allotropische Modificationen desselben 672
Verbindungen des Siliciums 673
Silicium und Wasserstoff 673
Silicium und Chlor, Jod, Brom 675
Silicium und Fluor 677
Kieselfluorwasserstoffsäure 677
Silicium und Sauerstoff 678
Siliciumdioxyd 678
Kieselsäure, Ortho-, Meta-Kieselsäure 679
Silicium und Schwefel 687
Silicium und Stickstoff 687
Kohlenstoff 687
Diamant 689
Graphit 690
Kohlen, Torf 694
Holzkohlen, Thierkohle 698
Elementaranalyse organischer Körper 704
a) Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs 704
b) Bestimmung des Schwefels 715
c) Bestimmung des Stickstoffs 715
d) Bestimmung von Chlor, Jod, Brom 715
Verbindungen des Kohlenstoffs 715
Kohlenstoff und Wasserstoff 716
Kohlenstoff und Sauerstoff 718
Kohlenoxyd 718
Kohlenoxychlorid, Kohlenoxysulfid 721
Kohlendioxyd 722
Kohlensäure 727
Kohlenstoff und Schwefel 734
Kohlenstoffsulfid (Schwefelkohlenstoff) 734
Sulfokohlensäure, Xanthogensäure 736
Kohlenstoff und Stickstoff 737
Cyan, Dicyan 737
Wasserstoffcyanid (Blausäure) 740
Aqua amygdalarum amararum 745
Aqua lauro-cerasi 747
Nachweisung der Blausäure in gerichtlichen Fällen 751
Cyanchlorid, Cyanbromid, Cyanjodid 752
Cyansäuren 753
Cyansäure (Carbimid) 753
Cyanursäure 754
Cyansulfid 755
Sulfocyansäure 755

MAY 1
LIBRARY

Einleitung.

Unter den Wissenschaften, deren Aufgabe es ist, die Natur, d. i. alles sinnlich Wahrnehmbare auf der Erde zu erforschen sind einige, welche vorzugsweise den Eindruck zu schildern suchen, den die wahrnehmbaren Gegenstände in der Natur oder *Naturkörper* auf unsere Sinne hervorbringen, welche darnach streben die gegenwärtige Beschaffenheit der Naturkörper zu ermitteln, ihre Aehnlichkeit oder Verschiedenheit festzustellen und sie übersichtlich und systematisch zu ordnen: Es sind die *beschreibenden Naturwissenschaften*: *Zoologie*, *Botanik*, *Mineralogie* und *Geognosie*. Im Gegensatz zu ihnen ist es die Aufgabe anderer Disciplinen die Ursachen der jetzigen Beschaffenheit der Naturkörper zu ermitteln, ihre mannigfachen Veränderungen zu studiren und die Gesetze zu erforschen, welche diese Veränderungen beherrschen: Es sind die unter dem Namen *Naturlehre* zusammengefassten Naturwissenschaften: *Physik* und *Chemie*.

Sind die an den Naturkörpern wahrnehmbaren Veränderungen äusserer Art, betreffen sie nur ihren Zustand, aber nicht ihre Materie, so gehört ihre Erforschung in das Gebiet der Physik. Sind sie aber tiefer gehende, wirklich stoffliche Veränderungen der Materie, so gehört ihre Erforschung in das Gebiet der Chemie. *Physik* ist demnach die Lehre von den verschiedenen Zuständen der stofflich nicht veränderten Körper, *Chemie* die Lehre von den stofflichen Metamorphosen der Körper. Gegenstand für das Studium der Physik ist die existirende Materie, für das Studium der Chemie aber nicht diese, sondern vielmehr ihre Vergangenheit und Zukunft. Die Beziehungen eines Körpers zu ermitteln zu dem was er war und zu dem was er werden kann, das ist die eigentliche Aufgabe chemischer Forschung. Und indem die Chemie diese Aufgabe zu erfüllen strebt, lehrt sie die Bestandtheile der verschiedenen Körper kennen, zeigt sie wie ihre Verschiedenheit auf ungleicher Zusammensetzung beruht; sie lehrt als synthetische Chemie (*συντίϑημι*, zusammensetzen) wie die Körper mit einander verbunden, als analytische Chemie (*ἀναλύω*, loslösen) wie sie zerlegt werden können; sie ermittelt die Verhältnisse unter denen eine Aenderung der Körperzusammensetzung eintritt.

Doch nur annähernd lassen sich Physik und Chemie begrenzen, am leichtesten noch in Hinblick auf die Eigenschaften der Körper. Körper ist Alles was einen Raum selbstständig nach verschiedenen Richtungen hin erfüllt; Undurchdringlichkeit und Ausdehnung sind allgemeine Eigenschaften jedes Körpers, ohne welche er gar nicht denkbar ist. Aber die Körper besitzen noch andere Eigenschaften, hinsichtlich derer sie theils anderen gleichen, theils von anderen sehr verschieden erscheinen; es sind

1) solche, die sich beobachten lassen, ohne dass der Körper stofflich verändert zu werden braucht, und

2) solche, die sich nur beobachten lassen, wenn der Körper aufhört das zu sein, was er bisher war.

Erstere sind physikalische, letztere chemische Eigenschaften. Es lassen sich Form, Gewicht, Farbe, Härte, Glanz eines Körpers, sein Lichtbrechungsvermögen, seine Leitungsfähigkeit für Elektricität u. s. w. ermitteln, ohne dass der Körper dabei verändert zu werden braucht; beim Constatiren dieser seiner physikalischen Eigenschaften bleibt er was er war. Es lässt sich die Fähigkeit eines Metalles sich in Säuren zu lösen, sich mit anderen Stoffen zu verbinden, oder andere Metalle aus ihren Verbindungen auszuscheiden erkennen; es lässt sich nachweisen, dass ein Körper aus zwei oder mehreren Stoffen besteht, in diese zerlegt und aus diesen wieder zusammengesetzt werden kann; aber beim Nachweisen dieser ihrer chemischen Eigenschaften hören die Körper auf als solche zu existiren, ihr bisheriger Zustand wird geändert.

Die Physik lehrt die physikalischen, die Chemie die chemischen Eigenschaften der Körper kennen. Allein im naturwissenschaftlichen Studium ist es begründet, dass physikalische und chemische Forschung nicht scharf von einander zu trennen sind. Oft dienen beim Studium der chemischen Eigenschaften eines Körpers seine physikalischen als Merkmale seiner Eigenthümlichkeit und Reinheit; durch seine physikalischen Eigenschaften characterisirt wird nicht selten ein Körper aufgefunden, der chemischen Untersuchung erst zugänglich gemacht. Und wenn man erwägt, dass bei Bildung und Zersetzung vieler Verbindungen physikalische Erscheinungen, wie Erwärmung, Abkühlung, Lichtentwicklung, auftreten, auch nahe Beziehungen zwischen einigen physikalischen Eigenschaften und der Zusammensetzung vieler Körper existiren, so wird man überzeugt sein, dass Chemie und Physik nicht scharf von einander zu trennen sind, nicht getrennt werden dürfen.

In richtiger Würdigung ihrer Aufgabe hat die chemische Forschung im gegenwärtigen Jahrhundert einen bedeutenden Aufschwung genommen und an Interesse gewonnen. Durch chemische Untersuchungen sind Gesetze aufgefunden, welche weitere Forschung anbahnten und erleichterten; sie haben theoretische Ansichten hervorgerufen und in richtige Bahnen verwiesen; die Natur unzähliger Körper ist durch sie erkannt, ihr Werth für wissenschaftliche Forschung und für das tägliche Leben festgestellt worden. Neben einem allgemein wissenschaftlichen Interesse bietet die Chemie noch ein besonderes als angewandte Chemie, als Agriculturchemie, physiologische, medicinische, pharmaceutische, technische Chemie, welche die stofflichen Metamorphosen der in der Landwirthschaft, Physiologie, Medicin, Pharmacie und Technik gebräuchlichen oder zu berücksichtigenden Körper lehren; diesen Disciplinen gilt die Chemie als Hülfswissenschaft.

Die pharmaceutische Chemie ist demnach eine angewandte Chemie, speciell die Lehre von den stofflichen Metamorphosen derjenigen Körper, welche zur Heilung des kranken thierischen Organismus verwendet werden und Arzneimittel heissen. Sie ist ein wichtiger Theil der Apothekerkunst oder Pharmacie, welche Kenntnisse von rohen Arzneistoffen, ihre Umwandlung in direct verwendbare Arzneimittel, ihre Verwendung zur Gewinnung anderer Arzneistoffe umfasst, welche ein Bekanntsein mit den Eigenschaften und der Prüfung roher und zubereiteter Arzneimittel verlangt und die Verabreichung derselben in geeigneten Formen kennen lehrt. Die pharmaceutische Chemie ist begrenzt, aber nur hinsichtlich ihres Materials, nicht hinsichtlich ihres wissenschaftlichen Umfanges; denn alle Lehren der Chemie dienen ihr als Grundlage, alle Eigenschaften der in ihr Gebiet gehörenden Körper hat sie zu erforschen, welche sonst bei chemischen Untersuchungen der Körperwelt Berücksichtigung finden. Daher sollen die wichtigeren Lehren von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Körper im Allgemeinen hier zuerst angeführt werden.

Beim Studium der verschiedenen Eigenschaften der Körper hat man schon lange gestrebt, das diese verschiedene Eigenschaften tragende Unveränderliche kennen zu lernen. Man hat als solches in den Körpern erst gewisse Grundeigenschaften, dann hypothetische Bestandtheile angenommen, die oft jedoch nur Repräsentanten gewisser Grundeigenschaften sein sollten; jetzt führt die heutige Chemie die Verschiedenheit der Körper auf Grundstoffe oder Elemente zurück, auf Körper, die zwar nicht als unzersetzbar hingestellt werden dürfen, die aber bisher nicht in einfachere Stoffe zerlegt worden sind. Alle bisher untersuchten Körper bestehen aus einem oder mehreren dieser Elemente; sie sind die Träger der verschiedenen Eigenschaften der Körper.

Durch alle Erklärungen chemischer und physikalischer Erscheinungen zieht sich die Grundvorstellung hin, dass jede Körpermaterie aus kleinsten, gleichartigen Theilchen bestehe, die sich nicht unmittelbar berühren; sie sind Massentheilchen oder Moleküle (moles, die Masse, molecula, die kleine Masse) genannt; ihre Summe bildet die Masse eines Körpers. Alle Körpermassen besitzen nun die Eigenschaft sich gegenseitig anzuziehen, und diese als Druck oder Zug zwischen ihnen sich äussernden Wechselwirkungen werden durch eine Kraft verursacht, welche Schwere heisst. Sie äussert sich an allen Körpern; sie bedingt die Anziehung zwischen der Erde und jedem ihrer Bestandtheile, selbst der in ihrer Atmosphäre befindlichen Körper; allein sie wirkt verschieden je nach Masse und Abstand der Körper, und zwar wie das von Newton entdeckte Gesetz der allgemeinen Schwere sagt: Die Kraft, mit der sich zwei materielle Körper gegenseitig anziehen, ist direct proportional der Masse beider Körper, und umgekehrt proportional dem Quadrat ihrer Entfernung. Ebenso nun wie sich Körpermassen durch Einwirkung der Schwere gegenseitig anziehen, so thun es auch ihre kleinsten Theile, ihre Moleküle unter sich. Nur hat man die Kraft, welche hier zwischen gleichartigen und fast unmittelbar sich berührenden Molekülen thätig ist, im Gegensatz zu der auch zwischen ungleichartigen Körpern bei grosser Entferung wirkenden Schwere, Cohäsion genannt.

In Folge der Schwere haben alle Körper das Bestreben sich dem Mittelpunkte der Erde zu nähern, sie üben daher einen Druck auf ihre Unterlage aus, der mit der Anzahl ihrer materiellen Theilchen wächst, sie besitzen Gewicht. Durch ihr Gewicht aber können sie auch ruhende Körper in Bewegung setzen, ihnen eine Geschwindigkeit mittheilen, die um so grösser sein wird, je näher die Körper dem Mittelpunkt der Erde sind. Denn ist die wechselseitige Anziehung der Körper umgekehrt proportional dem Quadrat ihrer Entfernung, so nimmt mit der Annäherung eines Körpers nach dem Mittelpunkt der Erde hin immermehr der Druck zu, den er auf eine Unterlage äussert; er nimmt also an Gewicht zu, und ertheilt einem ruhenden Körper eine immer grössere Geschwindigkeit, vorausgesetzt, dass die zu bewegende Masse des Körpers, die Summe seiner materiellen Theilchen, sich nicht ändert.

Aber jeder in Bewegung versetzte Körper wird, wenn er wieder auf einen anderen drückt, von seiner Geschwindigkeit in dem Maasse einbüssen, in dem er eine Bewegung auf den andereu überträgt; und damit leistet er eine gewisse Arbeit, dieselbe Arbeit, die zur Erzeugung seiner eigenen Bewegung erfordert wurde, er besitzt lebendige Kraft. Die lebendige Kraft eines sich bewegenden Körpers lässt sich demnach zu Arbeitsleistungen verwenden, er besitzt einen Arbeitsvorrath, den er auf einen anderen Körper übertragen kann. Jedoch nicht immer wird dabei sein Arbeitsvorrath ganz verbraucht; der Rest desselben, der nicht die Bewegung des anderen Körpers veranlasst, wirkt dann in anderer Weise und erzeugt namentlich eine Erwärmung desselben: Die Arbeit wird in Wärme umgesetzt; Arbeit wird verschwinden und Wärme entstehen z. B.:

durch Reibung, beim Schleifen, Sägen, Bohren, beim Drehen von Rädern um Achsen, überhaupt von allen Theilen einer Maschine, deren Bewegung um so schneller sein wird, je weniger ihr Arbeitsvorrath in Wärme umgesetzt, je mehr ihre Reibung durch Anwendung von Schmiermitteln vermieden wird;

durch Druck, beim Pressen von Holz oder Metall, oder von Luft im pneumatischen Feuerzeuge;

durch Stoss, beim Hämmern von Metallen, beim Fallen eines Gegenstandes auf den Boden, beim Schütteln von Wasser in einem Gefässe.

Andererseits wird aber auch Wärme in Arbeit umgesetzt, und zwar geschieht das im grossartigsten Maassstabe; die durch Verbrennen von Kohlen erzeugte Wärme veranlasst das Sieden von Wasser im Dampfkessel, die Bildung und Spannung von Wasserdampf, dieser die Bewegung von Maschinentheilen, und diese leisten damit mechanische Arbeit, z. B. bewegen, drehen, heben, durchbohren andere Körper.

Es ist nun durch viele, namentlich von J. R. Meyer, J. Tyndall und J. P. Joule ausgeführte Untersuchungen festgestellt worden, dass die Umsetzung von Arbeit in Wärme und von Wärme in Arbeit stets nach bestimmten und gleichen Grössenverhältnissen zwischen Wärme- und Arbeitsmengen vor sich geht, dass bei diesen Umsetzungen niemals Verlust oder Gewinn an Arbeit oder Wärme stattfindet, sondern Arbeit und Wärme stets äquivalent sind. Und auf diese Aequivalenz von Arbeit und Wärme gestützt fasst man jetzt Wärme nicht mehr wie früher als einen eigenthümlichen Stoff (Wärmestoff) auf, der einem Körper inne wohnt, seine kleinsten Theilchen umgiebt, der einem Körper zugeführt seine Temperatur erhöhet, einem Körper entzogen seine Temperatur erniedriget, sondern sieht Wärme als Bewegungsform der Materie an. Die Wärme eines Körpers rührt von Bewegungen seiner elementaren Bestandtheile her; einen Körper erwärmen heisst die Bewegung seiner Bestandtheile vermehren, einen Körper abkühlen die Bewegung seiner Bestandtheile vermindern. Wenn demnach nun Arbeit sich in Wärme umsetzt, so wird durch Reibung, Druck, Stoss u. s. w. den Molekülen eines Körpers eine Bewegung mitgetheilt, dadurch ihre lebendige Kraft vermehrt, und der aus diesen Molekülen zusammengesetzte Körper warm werden.

Die Grösse der lebendigen Kraft der Moleküle eines Körpers bedingt sein Auftreten in einem der drei Aggregatzustände. Reicht die lebendige Kraft seiner Moleküle nicht aus, um die Anziehung zweier Moleküle unter einander zu überwinden, können nur fremde Kräfte die gleichsam um Gleichgewichtslagen sich bewegenden Moleküle verdrängen, so ist der Körper fest. Ueberwindet die lebendige Kraft der Moleküle die gegenseitige Anziehung zweier benachbarter Moleküle, nicht aber die Gesammtanziehung aller übrigen Moleküle zu einem einzelnen, so haben die Moleküle keine bestimmte Gleichgewichtslage und der Körper ist flüssig. Ueberwindet aber endlich die lebendige Kraft eines Moleküls die Gesammtanziehung aller übrigen Moleküle, bewegen sich die einzelnen Moleküle geradlinig fort, bis sie an andere anstossen, abprallen und abermals geradlinig sich fortbewegen, so ist der Körper gasförmig.

Mit einer Aenderung der lebendigen Kraft der Moleküle ist eine Ueberführung des Körpers aus einem in den anderen Aggregatzustand möglich. Wird die lebendige Kraft der Moleküle eines festen Körpers durch Erwärmen erhöhet, so wird er flüssig, sobald die lebendige Kraft seiner Moleküle die Anziehung zweier Moleküle überwindet; er schmilzt, und die Temperatur welche diesen Bewegungsgrad der Moleküle bezeichnet, heisst Schmelzpunkt. Wird das Erwärmen des geschmolzenen Körpers fortgesetzt, so nimmt die lebendige Kraft der Moleküle fortwährend zu und er wird gasförmig, sobald die lebendige Kraft eines seiner Moleküle die Gesammtanziehnng aller übrigen Moleküle überwindet; er siedet, und die Temperatur welche diesen Bewegungsgrad der Moleküle bezeichnet heisst Siedepunkt. Umgekehrt aber wird auch durch Wärmeentziehung ein gasförmiger Körper flüssig, ein flüssiger fest werden; denn durch Abkühlung wird die lebendige Kraft seiner Moleküle verringert, die gegenseitige Anziehung derselben macht sich geltend. Ein Gas wird bei derselben Temperatur eine Flüssigkeit, bei welcher diese siedet, eine Flüssigkeit erstarrt bei derselben Temperatur bei welcher der erstarrte Körper schmilzt. Der Condensationspunkt eines Gases zur Flüssigkeit fällt mit deren Siedepunkt, der Erstarrungspunkt einer Flüssigkeit mit dem Schmelzpunkt des erstarrten Körpers zusammen. Natürlich können aber nur die Aggregatzustände solcher Körper geändert werden, die unzersetzt schmelzen, sieden oder erstarren. Dann aber gehen stets bei einer ganz bestimmten Temperatur die festen Körper in den flüssigen, die flüssigen in den gasförmigen Zustand und umgekehrt über, sie haben, was namentlich bei Beurtheilung ihrer Individualität und Reinheit in Betracht kommt, einen constanten Schmelz-, Siede-, Condensations- und Erstarrungspunkt, vorausgesetzt, dass der Druck der Atmosphäre, der Barometerstand, constant ist.

Die lebendige Kraft der Moleküle eines Körpers wird auch bei seiner Lösung geändert. Ein flüssiger Körper, der nur gleichartige Moleküle enthält, wird Flüssigkeit genannt, ein flüssiger, ungleichartige Moleküle enthaltender Körper dagegen heisst Lösung. Und je nachdem die Bestandtheile der Lösungen theilweis für sich fest, flüssig oder gasförmig sind unterscheidet man Lösungen im engeren Sinne und Mischungen.

Lösungen im engeren Sinne sind Lösungen fester Körper in Flüssigkeiten. So lange die Anziehung der Moleküle eines festen Körpers unter sich durch die lebendige Kraft der Flüssigkeitsmoleküle überwunden wird, vereinigen sich die Moleküle des festen Körpers mit denen des flüssigen, es löst sich der feste Körper in der Flüssigkeit auf; sobald das aber nicht mehr der Fall ist, sobald in gleicher Zeit sich ebenso viele Moleküle des festen Körpers von einander trennen und beim Zusammentreffen wieder vereinigen, löst sich der feste Körper nicht mehr auf: Die Lösung ist gesättigt. Ein fester Körper kann sich nicht in jedem Verhältniss in einer Flüssigkeit lösen. Aber da die Lösungsfähigkeit der letzteren von der Grösse der lebendigen Kraft ihrer Moleküle abhängt, so muss bei ihrer Vergrösserung, z. B. durch Temperaturerhöhung, die Löslichkeit eines festen Körpers in einer Flüssigkeit zunehmen. Gewöhnlich ist das der Fall; Salze lösen sich meistens mehr in heissem, als in kaltem Wasser. Findet aber das Umgekehrte statt, so erklärt sich solche Ausnahme daraus, dass ein bei niederer Temperatur unverändert in einer Flüssigkeit sich lösender fester Körper in höherer Temperatur sich verändert, z. B. Wasser verliert. Die Moleküle dieses veränderten Körpers ziehen sich stärker als die des unveränderten an, und in Folge dessen kann die lebendige Kraft der Flüssigkeitsmoleküle ihre Anziehung nicht mehr überwinden. Kalt gesättigte Lösungen solcher Körper scheiden daher beim Erhitzen den allerdings veränderten festen Körper theilweis aus.

Mischungen sind Lösungen von Flüssigkeiten in einander. Vermag die Anziehung zwischen den ungleichartigen Molekülen zweier Flüssigkeiten die Anziehung zwischen den gleichartigen Molekülen jeder einzelnen Flüssigkeit zu überwinden, so mischen sich beide Flüssigkeiten vollständig und in jedem Verhältniss. Ist das aber nicht der Fall, so wird eine Entfernung gleichartiger Moleküle von einander und ihre Annäherung an ungleichartige

Moleküle nicht erfolgen, die Flüssigkeiten werden sich nicht mischen. Allein es kommt auch die lebendige Kraft der Moleküle in Betracht. So lange die lebendige Kraft der Moleküle einer Flüssigkeit die Anziehung der Moleküle der anderen überwinden kann wird doch eine Mischung erfolgen, und erst wenn in gleicher Zeit ebenso viele Moleküle der einen Flüssigkeit sich von einander trennen als beim Zusammentreffen sich wieder vereinigen, wird solche Mischung aufhören; beide Flüssigkeiten mischen sich dann also nur in bestimmtem Verhältniss. In der Regel muss daher bei steigender Temperatur die Löslichkeit einer Flüssigkeit in einer anderen zunehmen, weil die lebendige Kraft ihrer Moleküle erhöhet wird.

Absorptionen finden statt beim Lösen von Gasen in Flüssigkeiten. Ist die Anziehung zwischen den Gas- und Flüssigkeitsmolekülen gering, so werden erstere doch bei genügender lebendiger Kraft in die Flüssigkeit eindringen, die Zwischenräume zwischen den Flüssigkeitsmolekülen ausfüllen, wohl gar diese aus einander schieben und eine Volumvergrösserung der Flüssigkeit verursachen. Die Flüssigkeit wird so lange Gasmoleküle aufnehmen, bis in gleicher Zeit ebenso viele derselben aus ihr entweichen als in sie hineintreten; dann ist die Flüssigkeit mit Gas gesättigt. Doch je mehr Gasmoleküle in einer gegebenen Zeit auf die Flüssigkeitsoberfläche stossen, um so mehr dringen sie ein, gemäss dem Henry-Dalton'schen Gesetz, wonach die absorbirte Menge eines Gases, dessen Moleküle nicht merklich von den Flüssigkeitsmolekülen angezogen werden, dem Drucke direct proportional ist, unter dem das Gas in die Flüssigkeit eindringt.

Ist die Anziehung zwischen den Gas- und den Flüssigkeitsmolekülen beträchtlich, so werden um so grössere Mengen vom Gase absorbirt; es erfolgt dann die Absorption nach dem Henry-Dalton'schen Gesetz erst bei Zunahme der Temperatur, wo die lebendige Kraft der Moleküle gegenüber den Anziehungen derselben wächst.

Uebrigens absorbiren Flüssigkeiten sehr verschiedene Mengen von Gasen, denn die Absorption ist ausser vom Druck auch von der Grösse und relativen Form der Gasmoleküle, der Grösse der Zwischenräume zwischen den Flüssigkeitsmolekülen und auch von der Temperatur der Flüssigkeit abhängig. Die durch die Temperatur bedingte Absorption folgt keinem einfachen Gesetz;

im Allgemeinen nimmt aber dieselbe mit der Erhöhung der Temperatur ab.

Bei allen nicht dem Henry-Dalton'schen Gesetz folgenden Absorptionen von Gasen, bei denen die Anziehung zwischen Gas- und Flüssigkeitsmolekülen beträchtlich ist, findet Wärmeentwicklung statt, ebenso beim Vermischen von Flüssigkeiten, die sich in jedem Verhältniss mischen, bei denen die ungleichartigen Moleküle sich stärker als die gleichartigen anziehen. Das kommt daher, dass die durch Annäherung der ungleichartigen Moleküle frei werdende Wärmemenge grösser ist, als die Summe der durch Entfernung der gleichartigen Moleküle gebundene Wärmemenge. Auch lässt sich einsehen, warum bei allmäligem Zusatz einer Flüssigkeit zu einer anderen die Menge der frei werdenden Wärme immer geringer wird: die Moleküle der zugesetzten Flüssigkeit können immer schwieriger in die Nähe der Moleküle der anderen Flüssigkeit gelangen, je mehr diese schon von solchen Molekülen umgeben sind. Beim Lösen fester Körper in Flüssigkeiten tritt meistens nur dann Erwärmung ein, wenn erstere mit letzteren Verbindungen eingehen, und diese sich lösen; dann muss die lebendige Kraft der gebundenen Flüssigkeitsmoleküle sich in Erzeugung von Wärme äussern. Dagegen eine Abkühlung der Lösung, z. B. einer Lösung von Salz in Wasser, muss erfolgen, wenn die Anziehung der Salzmoleküle unter sich und der Wassermoleküle unter sich zusammen grösser ist, als die Anziehung der Salzmoleküle zu den Wassermolekülen; dann wird durch die lebendige Kraft der ungleichartigen Moleküle ihre Vereinigung herbeigeführt, sie wird sich weniger in Erzeugung von Wärme äussern können, die Lösung muss erkalten.

In allen Aggregatzuständen besitzen die Körper viele physikalische Eigenschaften, welche für ihre Erkennung und Unterscheidung höchst wichtig sind und oft in so bestimmter Beziehung zu ihren chemischen Eigenschaften stehen, dass man nach Kenntniss der ersteren auf letztere und umgekehrt schliessen kann. Einige physikalische Eigenschaften der Körper müssen sogar stets sehr genau ermittelt werden, um ihre Reinheit, Eigenthümlichkeit oder Aehnlichkeit mit anderen Körpern bestimmen zu können. Die physikalischen Eigenschaften gewisser Körper werden benutzt, um die anderer Körper zu ermitteln. Da darf eine Kenntniss der wichtigeren physikalischen Eigenschaften der Körper nicht beim chemischen Studium, beim chemischen Arbeiten fehlen, und wohl darf daher eine kurze Beschreibung derselben hier einer solchen der chemischen Eigenschaften der Körper vorausgehen.

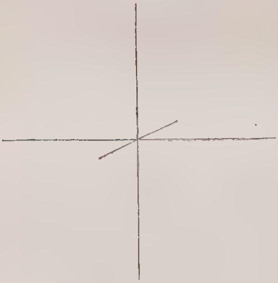
Physikalische Eigenschaften der Körper.

Gestalt fester Körper. Wenn ein Körper aus dem flüssigen in den festen Aggregatzustand übergeht, sei es bei eigener Abkühlung, oder bei Abkühlung seiner heissen concentrirten Lösung, so nimmt die lebendige Kraft seiner Moleküle ab und sie haben sehr häufig das Bestreben, sich bei gegenseitiger Anziehung regelmässig an einander zu lagern. Der feste Körper nimmt in Folge dessen eine durch Flächen begrenzte, mathematisch bestimmbare Form an und heisst Krystall, im Gegensatz zu amorphen Körpern, an welchen keine bestimmbare Form zu erkennen ist. Um so grösser und regelmässiger werden die Krystalle ausgebildet, je langsamer ihre Bildung erfolgt; wie sehr aber auch ihre Grösse variirt und wie selten eine gleichmässige Anordnung aller Flächen eines Krystalles angetroffen wird, so ist doch die Krystallform als eine wesentliche Eigenschaft eines Körpers zu bezeichnen, zumal sie in engem Zusammenhang mit einigen seiner übrigen physikalischen Eigenschaften steht. Bestimmung und Beschreibung der Krystallformen eines Körpers ist die Aufgabe einer besonderen Wissenschaft, der Krystallographie.

An den Krystallen sind Kanten und Ecken zu unterscheiden; erstere sind die Linien, in welchen sich zwei Flächen schneiden, letztere Punkte, in welchen drei oder mehrere Flächen zusammentreffen. Die Krystalle sind von gleichnamigen Flächen begrenzt, wenn diese bei gleicher Form auch eine ähnliche Lage haben, oder von ungleichnamigen Flächen, wenn diese weder gleich, noch ähnlich und verschieden angeordnet sind. Krystalle, welche nur gleichnamige Flächen enthalten, haben einfache Formen; Krystalle, welche auch ungleichnamige Flächen zeigen, sind Combinationen, die jedoch stets auf einfache Formen zurückzuführen sind, wenn man die darin vorkommenden gleichnamigen Flächen vergrössert, die ungleichnamigen aber verschwunden denkt. Die einfache Form, deren Flächen vorherrschen, heisst dann die Grundform des Krystalles. Alle einfachen Formen sind geschlossene Formen, wenn ihre Flächen bei genügender Verlängerung den Raum vollständig begrenzen, und ungeschlossene, wenn das nicht der Fall ist.

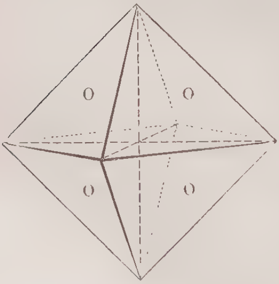
Bei Bestimmung der Krystallformen sind in jedem Krystall mehrere in seinem Mittelpunkt sich schneidende Linien anzunehmen, nach denen die Krystallflächen geneigt oder parallel, stets aber symmetrisch geordnet sind. Sie werden Axen genannt; ihre Verschiedenheit in Bezug auf Grösse und Lage bedingt die Verschiedenheit der Krystalle und gestattet alle Krystallformen auf 6 Krystallsysteme zu beziehen:

Fig. 1.



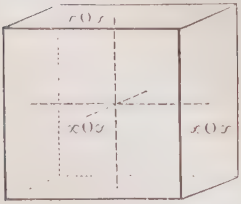
1. Das tesserale oder reguläre System. Seine Formen beziehen sich auf drei unter einander rechtwinklige, gleiche und gleichwerthige Axen, Fig. 1, von denen jede aufrecht gestellt, und dann als Hauptaxe angenommen werden kann. Die hierher gehörigen wichtigsten einfachen Krystallformen sind:

Fig. 2.



a) Das Octaëder, Fig. 2, eine von acht gleichseitigen Dreiecken umschlossene Form, in welcher die Axen je zwei gegenüberliegende Ecken verbinden. Krystallographisches Zeichen O.

Fig. 3.



b) Das Hexaëder (der Würfel), Fig. 3, eine von sechs gleichen quadratischen Flächen umschlossene Form, in welche die Axen die Mittelpunkte je zweier Gegenflächen verbinden. Entsteht aus dem Octaëder, wenn in jede seiner Ecken eine Fläche gelegt wird, welche beiden nicht zu derselben Ecke gehörigen Axen parallel ist. Krystallographisches Zeichen $\infty O \infty$.

c) Das Rhombendodecaëder, Fig. 4, eine von zwölf gleichen und ähnlichen Rhomben umschlossene Form, in welcher die Axen je zwei gegenüberliegende vierseitige Ecken verbinden. Entsteht aus dem Octaëder, wenn in jede seiner Kanten eine Fläche gelegt wird, welche der nicht zu derselben Kante gehörigen Hauptaxe parallel ist. Krystallographisches Zeichen ∞O.

Fig. 4.

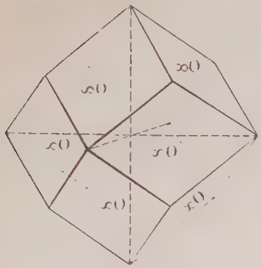


Fig. 5.

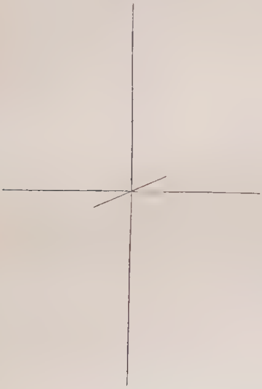
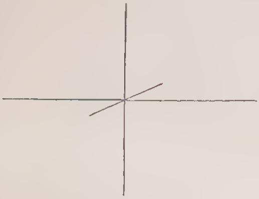


Fig. 6.



2. Das tetragonale oder quadratische System. Seine Formen beziehen sich auf drei unter einander rechtwinklige Axen, von denen zwei gleich sind, die dritte länger oder kürzer als die andere ist, Fig. 5 und 6. Die ungleiche Axe ist die Hauptaxe und bestimmt die aufrechte Stellung des Krystalles, während die beiden gleichen Axen als Nebenaxen gelten. Dahin gehören als wichtigste Krystallformen:

Fig. 7.

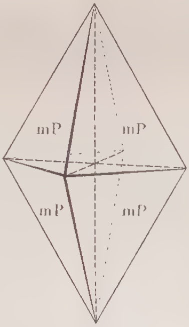


Fig. 8.

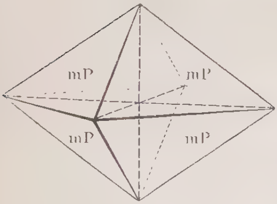
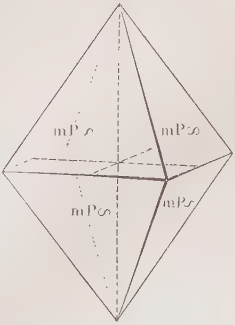


Fig. 9.



a) Die tetragonale Pyramide (das Quadratoctaëder), Fig. 7, 8, 9, eine von acht gleichschenkligen Dreiecken umschlossene Form, deren Mittelkanten horizontal in einer Ebene liegen. Die vertical stehende Hauptaxe verbindet zwei gegenüberliegende Ecken, und je nachdem die beiden horizontal liegenden Nebenaxen je zwei der übrigen Ecken, oder zwei Mittelpunkte der Mittelkanten verbinden entstehen zwei Arten von tetragonalen Pyramiden, Proto- und Deutero-Pyramiden, deren Basis, d. h. deren Ebene durch ihre Nebenaxen, Figur 10 und 11 zeigen. Krystallographisches Zeichen der sogenannten Grundform, von der man bei der Betrachtung beider Pyramidenarten ausgeht, P, der Protopyramiden mP, der Deuteropyramiden $mP\infty$.

Fig. 10.

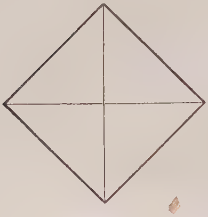
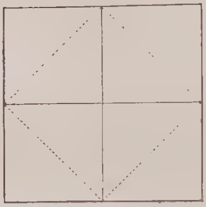


Fig. 11.



b) Das tetragonale Prisma (die quadratische Säule), Fig. 12 und 13, eine von vier der Hauptaxe parallelen Flächen umschlossene Form, die nur in Combinationen vorkommen kann und zwar unten und oben entweder durch je eine den Nebenaxen parallele Fläche, Pinakoid, oder durch je eine halbe tetragonale Pyramide begrenzt ist. Die Hauptaxe verbindet die Mittelpunkte der beiden Endflächen, oder die Spitzen der Endpyramiden; die beiden Nebenaxen aber verbinden entweder je zwei gegenüberliegende Ecken, oder die Mittelpunkte der verticalen Flächen, so dass auch zwei Arten von tetragonalen Prismen, ein Proto- und ein Deutero-Prisma, entstehen. Sie entstehen aus den tetragonalen Pyramiden durch Abstumpfung ihrer vier horizontalen Mittelkanten. Krystallographisches Zeichen der Protoprismen ∞P, der Deuteroprismen $\infty P\infty$, der Pinakoide oP.

Fig. 12.

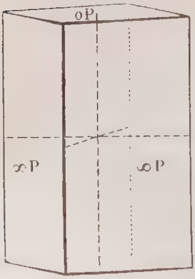
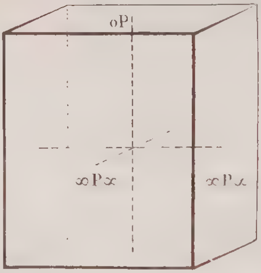


Fig. 13.



3. Das hexagonale System. Seine Formen beziehen sich auf vier Axen, von denen sich drei gleiche in einer Ebene unter 60° schneiden, während die vierte ungleiche auf ihnen rechtwinklig steht, Fig. 14. Letztere Axe ist Hauptaxe und bestimmt die aufrechte Stellung des Krystalls, die drei andern gleichen Axen sind Nebenaxen. Dahin gehören als wichtigere Krystallformen:

Fig. 14.

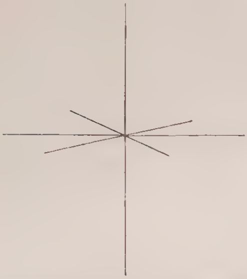


Fig. 15.

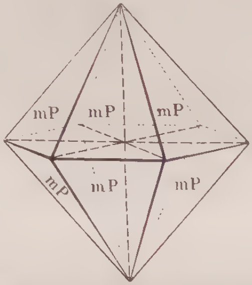
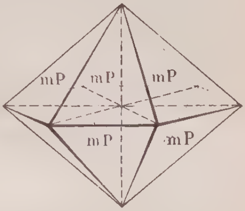


Fig. 16.



a) Die hexagonale Pyramide, Fig. 15 und 16, eine von zwölf gleichschenkligen Dreiecken umschlossene Form, deren Mittelkanten horizontal in einer Ebene liegen. Die vertical stehende Hauptaxe verbindet die beiden gegenüberliegenden sechsseitigen Ecken. Je nachdem die drei horizontal liegenden Nebenaxen je zwei gegenüberliegende vierseitige Ecken, oder Mittelpunkte der Mittelkanten verbinden, entstehen zwei Arten von hexagonalen Pyramiden, Proto- und Deutero-Pyramiden, deren Basis die Fig. 17 und 18 zeigen. Krystallographisches Zeichen der sogenannten Grundform *P*, der Protopyramiden *mP*, der Deuteropyramiden *mP2*.

Fig. 17.

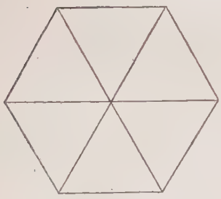


Fig. 18.

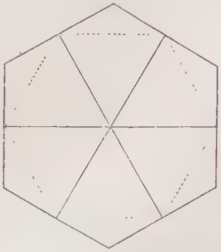
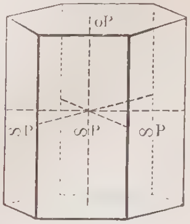


Fig. 19.



b) Das hexagonale Prisma (die sechsseitige Säule), Fig. 19, eine von sechs der Hauptaxe parallelen Flächen umschlossene Form, die in Combinationen vorkommend unten und oben entweder durch je eine den Nebenaxen parallele Fläche, oder durch je eine halbe horizontale Pyramide begrenzt ist. Hauptaxe und Nebenaxen liegen analog wie bei dem tetragonalen Prisma, zwei Arten hexagonaler Prismen existiren, Proto- und Deutero-Prisma, und sie entstehen aus den hexagonalen Pyramiden durch Abstumpfung ihrer sechs horizontalen Mittelkanten. Krystallographisches Zeichen des Protoprismas ∞P, des Deuteroprismas $\infty P2$, des Pinakoids oP.

4. Das rhombische System. Seine Formen beziehen sich auf drei auf einander rechtwinklige, aber ungleiche Axen, von denen beliebig eine als Hauptaxe, die beiden anderen als Nebenaxen gewählt werden, Fig. 20. Hauptformen dieses Systems sind:

a) Die rhombische Pyramide (das rhombische Octaëder), Fig. 21 und 22, eine von acht ungleichseitigen Dreiecken umschlossene Form, deren Mittelkanten horizontal in einer Ebene liegen. Die vertical stehende Hauptaxe verbindet die gegenüberliegenden vierseitigen Endecken, die horizontal liegenden Nebenaxen, von denen die längere Makrodiagonale, die kürzere Brachydiagonale genannt wird, verbinden je zwei gegenüberliegende vierseitige Ecken. Es giebt drei Arten von rhombischen Pyramiden, das krystallographische Zeichen ihrer Grundform ist P, der Protopyramide mP, der Makropyramide mPn, der Brachypyramide $m\breve{P}n$.

Fig. 20.

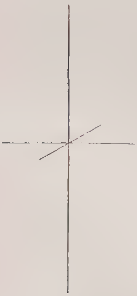


Fig. 21.

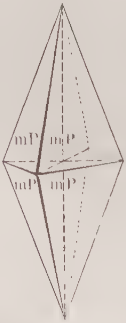
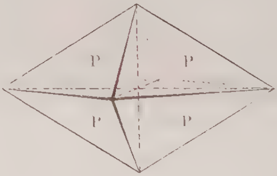


Fig. 22.



b) Das rhombische Prisma (die rhombische Säule), Fig. 23, eine von vier einer der Axen parallelen Flächen umschlossene Form, deren Querschnitte Rhomben sind. Je nachdem nun diese Flächen der Hauptaxe, der Makrodiagonale, oder der Brachydiagonale parallel liegen unterscheidet man verticale Prismen, Fig. 23, und horizontale Prismen oder Domen, unter diesen Makrodomen, Fig. 24, und Brachydomen, Fig. 25. Wie andere Prismen kann auch das rhombische nur combinirt mit den Flächen anderer Formen, z. B. mit halben rhombischen Pyramiden begrenzt vorkommen; die Lage seiner Axen entspricht der der Axen eines tetragonalen Prismas und seine Bildung aus der rhombischen Pyramide erfolgt analog der der anderen Prismen. Krystallographisches Zeichen des verticalen Prismas ∞P, des Makrodomas $m\bar{P}\infty$, des Brachydomas $m\breve{P}\infty$.

Fig. 23.

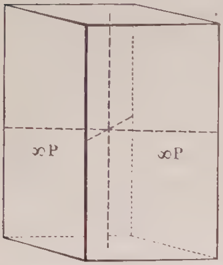


Fig. 24.

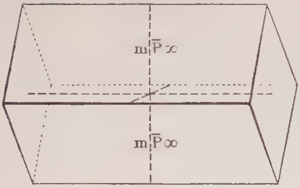
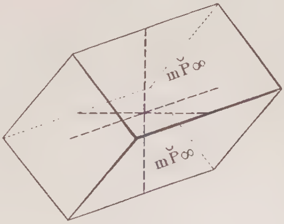


Fig. 25.



5. **Das monokline System.** Seine Formen beziehen sich auf drei Axen, von denen sich zwei unter einem schiefen Winkel schneiden, während die dritte auf ihnen beiden rechtwinklig steht, Fig. 26; eine der beiden schiefwinkligen Axen ist Hauptaxe *cc*, die beiden anderen sind Nebenaxen und werden als Diagonalen der schiefen Basis Orthodiagonale *bb* und Klinodiagonale *aa* genannt. Hierher gehörende Krystallformen sind:

a) Die monokline Pyramide, Fig. 27 und 28, eine von acht zweierlei ungleichseitigen Dreiecken umschlossene Form, deren Mittelkanten in der Ebene der schiefen Basis, und deren Hauptaxe und Nebenaxen wie in der rhombischen Pyramide liegen. Jede Pyramide zerfällt in zwei von einander ganz unabhängige Halbpyramiden, je nachdem ihre Flächen über den spitzen, oder den stumpfen Winkelräumen des orthodiagonalen und basischen Hauptabschnittes liegen. Die erstere heisst positive, die letztere negative Hemipyramide. Krystallographisches Zeichen $\pm P$.

Fig. 26.

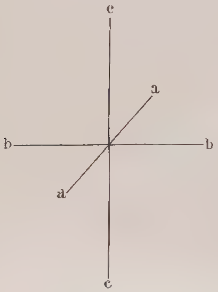


Fig. 27.

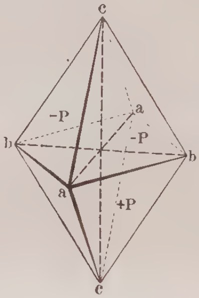
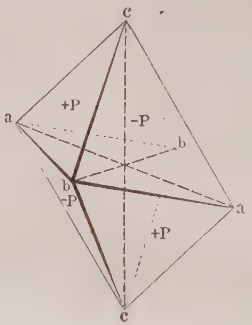


Fig. 28.



b) das monokline Prisma (die schiefe rhombische Säule), Fig. 29, eine von vier einer der Axen parallelen Flächen umschlossene Form. Je nachdem diese Flächen der Hauptaxe, der Klinodiagonale oder der Orthodiagonale parallel liegen unterscheidet man verticale Prismen, Fig. 29, geneigte Prismen oder Klinodomen, Fig. 30, und horizontale Prismen oder Orthodomen, Fig. 31. Während bei den Prismen mit gleichwerthigen Flächen der Querschnitt

Fig. 29.

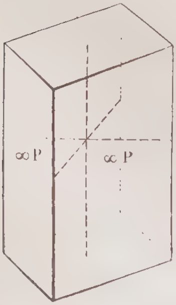


Fig. 30.

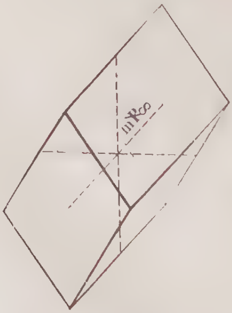
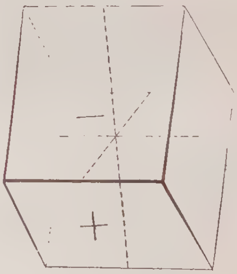


Fig. 31.



der beiden ersten Prismen ein Rhombus ist, ist der der horizontalen Prismen (mit ungleichwerthigen Flächen) ein Rhomboid, und es zerfallen die letzteren je in zwei von einander unabhängige Halbprismen oder Hemidomen, die als negative und positive Hemidomen bezeichnet werden. Natürlich kann das monokline Prisma nur combinirt vorkommen, seine Axen liegen wie in anderen Prismen, seine Bildung erfolgt wie die anderer Prismen aus der monoklinen Pyramide. Krystallographisches Zeichen des verticalen Prismas ∞P, des Klinodomas $m\not{P}\infty$, des Orthodomas $m\bar{P}\infty$.

6. Das trikline System. Seine Formen beziehen sich auf drei unter einander schiefwinklige und ungleiche Axen, von denen eine Hauptaxe, die anderen Nebenaxen sind, Fig. 32; nur je zwei Flächen, Kanten und Ecken sind an den hierher gehörenden Formen gleich und stehen diametral einander gegenüber. Hauptformen sind Pyramiden und Prismen.

So selten vollständige und allseitig gleich gut ausgebildete Krystalle natürlich vorkommen oder künstlich dargestellt werden können, so häufig kommen an einzelnen Krystallen Combinationen mehrerer Formen eines Systems vor, z. B. Octaëder mit Hexaëderflächen, Fig. 33 und 34, Pyramiden mit Prismenflächen, Fig. 35 und 36, u. s. w. Auch Zwillingskrystalle treten auf, d. h.

Fig. 32

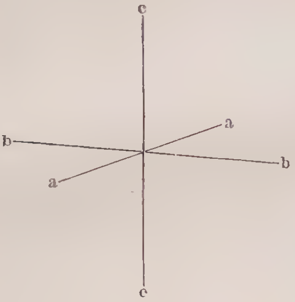


Fig. 33.

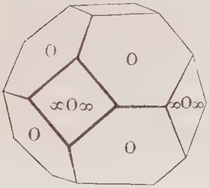


Fig. 34.

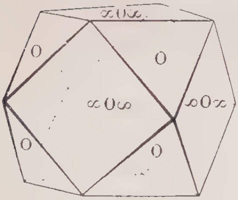


Fig. 35.

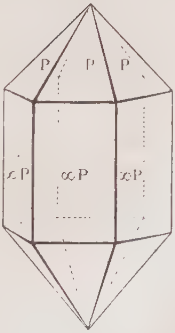
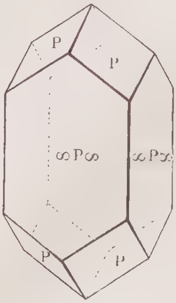


Fig. 36.



es sind zwei gleichgestaltete Krystalle einer und derselben Species in paralleler oder geneigter Stellung nach einem bestimmten Gesetz mit einander verwachsen, Fig. 37 und 38. Nicht selten ist aber nur die Hälfte der Flächen eines Krystalles nach bestimmten Gesetzen sehr weit ausgebildet und die andere Hälfte dagegen vollständig unentwickelt geblieben. Zum Unterschiede von den Krystallen, welche so viele Flächen besitzen, als man überhaupt um ihr Axensystem legen kann und *Vollflächner* oder *holoëdrische Krystalle* genannt werden, heissen Krystalle, um deren Axensystem nur halb so viele Flächen liegen *Halbflächner* oder *hemiëdrische Krystalle*. Häufiger auftretende hemiëdrische Krystalle sind:

Fig. 37.

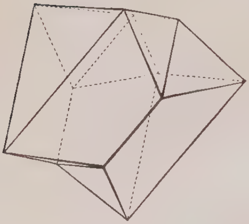


Fig. 38.

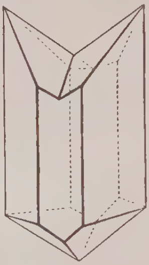
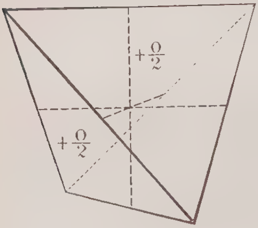


Fig. 39.



a) Das *Tetraëder*, Fig. 39 und 40, eine von vier gleichseitigen Dreiecken umschlossene Form in der drei Axen die Mittelpunkte je zweier gegenüberliegender Kanten verbinden. Es ist die hemiëdrische Form des Octaëders, an dem abwechselnd vier Flächen gewachsen, vier andere verschwunden sind, Fig. 41; je nachdem nun die eine oder die andere Hälfte der Flächen allein ausgebildet ist, entsteht ein *positives Tetraëder*, Fig. 39, oder ein *negatives Tetraëder*, Fig. 40; beide sind aber congruent, denn letzteres wird bei einer Drehung um seine verticale Axe um 90° in die Stellung des ersteren kommen. Krystallographisches Zeichen $\pm\frac{O}{2}$.

Fig. 40.

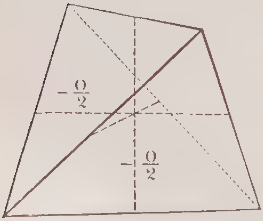
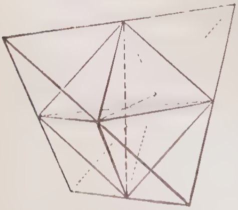


Fig. 41.



b) Das *Rhomboëder*, Fig. 42 und 43, eine von sechs Rhomben umschlossene Form, deren Mittelkanten auf- und absteigen; die Hauptaxe verbindet die beiden regelmässig dreiflächigen Endecken, die beiden Nebenaxen verbinden gewöhnlich die Mittelpunkte je zweier gegenüberliegender Mittelkanten. Es ist die hemiëdrische Form der hexagonalen Pyramide, an der abwechselnd sechs Flächen gewachsen, sechs andere verschwunden sind, Fig. 44; je nachdem die eine oder andere Hälfte der Flächen allein ausgebildet ist, ist ein positives Rhomboëder, Fig. 42, oder ein negatives Rhomboëder, Fig. 43, entstanden, die durch ihre Stellung verschieden, im Uebrigen vollkommen congruent sind. Krystallographisches Zeichen $\pm R$.

Fig. 42.

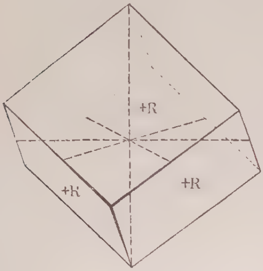


Fig. 43.

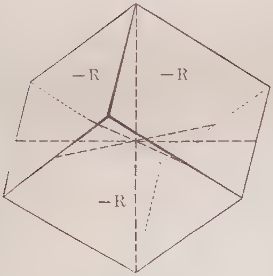
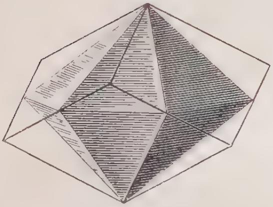


Fig. 44.



c) Das hexagonale Scalenoëder, Fig. 45 und 46, eine von zwölf ungleichseitigen Dreiecken umschlossene Form, deren Mittelkanten auf- und absteigen; es ist die hemiëdrische Form einer hexagonalen Pyramide, man kann es aber auch auf ein eingeschriebenes Rhomboëder mR beziehen, dessen Hauptaxe nach einer bestimmten Zahl verlängert ist und die Pole des Scalenoëders verbindet. Es entsteht, wenn man in jede Mittelkante des Rhomboëders zwei Flächen legt, von denen die eine den oberen, die andere den unteren Endpunkt einer verlängerten Hauptaxe schneidet. Krystallographisches Zeichen mRn.

d) Das rhombische Sphenoid, Fig. 47 und 48, eine von vier ungleichseitigen Dreiecken umschlossene Form, deren Seitenkanten auf- und absteigen; es ist die hemiëdrische Form der rhombischen Pyramide, verhält sich zu dieser wie das Tetraëder zum Octaëder, tritt in zwei Arten wie das Tetraëder auf, aber da seine Dreiecke ungleichseitig sind, so kann das positive Sphenoid nicht durch Drehung in die Stellung des negativen gebracht werden; beide Sphenoide sind nicht congruent, sie verhalten sich wie Bild und Spiegelbild. Krystallographisches Zeichen $\pm \frac{P}{2}$.

Fig. 45.

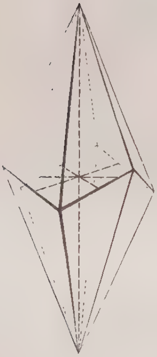


Fig. 46.

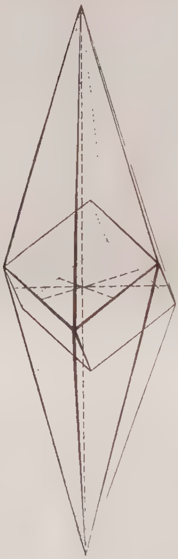


Fig. 47.

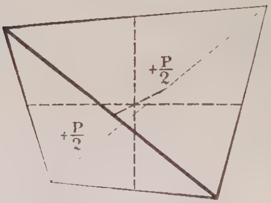
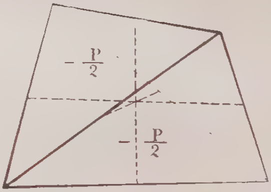


Fig. 48.



Dimorphismus. Einige natürlich vorkommende und künstlich darzustellende Körper bezitzen die Eigenschaft in Krystallformen zweier Systeme aufzutreten, sie erscheinen in zweierlei Gestalt (doppelgestaltig, δίμορφος) und heissen dimorphe Körper; z. B. kommt Kohlenstoff in Krystallen des tesseralen und hexagonalen Systems, Schwefel in solchen des rhombischen und monoklinen Systems vor, Calciumcarbonat ist in Rhomboëdern und auch in rhombischen Säulen bekannt. Doch fast stets ist in solchen dimorphen Körpern mit der Verschiedenheit ihrer Krystallform auch eine Verschiedenheit ihrer übrigen physikalischen Eigenschaften, wie spec. Gewicht, Farbe, Härte u. s. w. verbunden.

Isomorphismus. Gewisse natürlich vorkommende und künstlich darzustellende Verbindungen, welche in Substanz verschieden, aber in Gruppirung und Anzahl der Elemente ähnlich sind, welche eine analoge chemische Zusammensetzung haben, treten oft in gleicher Krystallform auf (gleichgestaltig, ἰσόμορφος) und heissen deshalb isomorphe Körper; z. B. Kalkspath und

Spatheisenstein (Calcium- und Eisencarbonat) krystallisiren in Rhomboëdern, die Chlor-, Jod- und Bromverbindungen des Kaliums und Natriums bilden alle Hexaëder, die verschiedenen Alaune Octaëder, Natriumphosphat und Natriumarsenat monokline Säulen, u. s. w. Isomorphe Substanzen krystallisiren auch so, dass die Krystalle variabele Mengen von ihnen enthalten.

Ausdehnung und Zusammenziehung bei Temperaturveränderungen. Im Wesen der Wärme ist es begründet, dass sich im Allgemeinen alle Körper beim Erwärmen nach allen Richtungen ausdehnen, beim Erkalten wieder zusammenziehen.

Beim Erwärmen vergrössert sich ein fester Körper nach seiner Länge und seinem Rauminhalt. Die Zahl, welche angiebt, um den wie vielten Theil seiner bei 0° gemessenen Länge er sich ausdehnt, wenn er von 0—100° erwärmt wird, heisst der Ausdehnungscoëfficient für seine lineare Ausdehnung; und dreimal so gross ist der Ausdehnungscoëfficient für seine cubische Ausdehnung.

Die Ausdehnung fester Körper ist bei geringer Erwärmung im Ganzen ziemlich gleichmässig, erst bei höherer Temperatur nimmt sie zu und unregelmässig wird sie namentlich in der Nähe der Temperatur, bei welcher sie flüssig werden; immer aber dehnen sich die Körper bei gleicher Erwärmung in verschiedenen Graden aus, z. B. nach Dulong und Petit in linealer Richtung:

Platin	bei	0—100°	um	1	auf	1131
		0—300	„	1	„	363
Eisen	bei	0—100	„	1	„	546
		0—300	„	1	„	227
Kupfer	bei	0—100	„	1	„	582
		0—300	„	1	„	177
Glas	bei	0—100	„	1	„	1161
		0—200	„	1	„	454
		0—300	„	1	„	329

Auch ist zuweilen die Ausdehnung fester Körper beim Erwärmen nach verschiedenen Richtungen hin ungleich, wie Mitscherlich z. B. an Zwillingskrystallen von Gyps und am Kalkspath nachgewiesen hat. Nach allen Seiten gleichmässig ausgebildete Krystalle des tesseralen Systems dehnen sich beim Erwärmen in allen Richtungen gleichmässig aus; dagegen Krystalle des tetragonalen oder hexagonalen Systems dehnen sich in der Richtung ihrer Hauptaxe anders als in der ihrer Nebenaxen, Krystalle der übrigen Systeme in jeder Richtung der Axen verschieden aus. In solchen Krystallen sind die Moleküle nach gewissen Richtungen hin enger zusammengelagert als nach anderen, die Moleküle solcher Krystalle können daher nach gewissen Richtungen hin weniger frei und breit schwingen als nach anderen, und daher müssen sie sich nothwendig beim Erwärmen unregelmässig ausdehnen.

Immer wird jede Ausdehnung fester Körper beim Erwärmen sehr gering sein, und daher sich nur mit Hülfe von Instrumenten erkennen lassen, die sie dem Auge vergrössert (Pyrometer).

Da beim Erwärmen eines flüssigen Körpers sich mit ihm zugleich das Gefäss ausdehnt in dem er sich befindet, so lässt sich direct nur seine scheinbare Ausdehnung bestimmen; aber es lässt sich seine absolute Ausdehnung daraus berechnen, wenn die cubische Ausdehnung des Gefässes bei bestimmter Temperatur bekannt ist.

Von Dulong und Petit ist die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers in Glasgefässen von 0—100° zu 1 : 64·8 = um 0·015432 seines Volumens gefunden, ferner nach einer durch Ausdehnung des Gefässes gar nicht beeinflussten Methode die absolute Ausdehnung desselben von 0—100° zu 1 : 55·5 = um 0·018018 seines Volumens. Daraus berechnet sich die cubische Ausdehnung des Glases von 0—100° zu 0·018018 ÷ 0·015432 = 0·002586; es ist 0·002586 der cubische Ausdehnungscoëfficient des Glases. Die Ausdehnung verschiedener Glassorten beim Erwärmen ist jedoch verschieden, weshalb man genöthigt ist, bei genauen Bestimmungen der Ausdehnung von Flüssigkeiten stets hinsichtlich ihrer Ausdehnung bekannte Glasgefässe zu verwenden. Die absolute Ausdehnung der Flüssigkeit ergiebt sich dann durch Addition der Ausdehnung des Glases zu der beobachteten scheinbaren Ausdehnung der Flüssigkeit.

Auch Flüssigkeiten dehnen sich nicht der Temperaturzunahme proportional aus, sondern bei höherer Temperatur für gleiche Temperaturdifferenzen mehr als bei niedriger; ausserdem dehnen sich verschiedene Flüssigkeiten sehr verschieden bei gleicher Erwärmung aus, z. B.:

Quecksilber (Regnault):

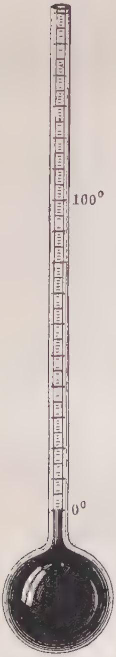
bei 0—50°	von	1	auf	1·009013
0—100	„	1	„	1·018153
0—150	„	1	„	1·027419
0—200	„	1	„	1·036811
0—250	„	1	„	1·046329
0—300	„	1	„	1·055973
0—350	„	1	„	1·065743

Alkohol (Kopp u. Pierre):

bei 0—10°	von	1	auf	1·01052
0—20	„	1	„	1·02128
0—30	„	1	„	1·03242
0—40	„	1	„	1·04404
0—50	„	1	„	1·05692
0—60	„	1	„	1·06910
0—70	„	1	„	1·08278
0—80	„	1	„	1·09735

Zur Bestimmung der Ausdehnung von Flüssigkeiten verwendet man Dilatometer. Es sind etwa 4 dm lange dickwandige, sehr enge, aber überall gleichmässige, mit Millimeterscale versehene, oben offene, unten in einer nicht zu kleinen Kugel endigende Glasröhren, Fig. 49. Um den Rauminhalt dieser Kugel kennen zu lernen, wird das ganze Instrument leer gewogen, darauf bis zu einem unteren, mit 0 zu bezeichnenden Theilstrich der Scale mit Quecksilber von bekannter Temperatur gefüllt, wieder gewogen, und schliesslich noch einmal gewogen nachdem auch ein Theil der Glasröhre bis zu einem oberen Strich der Scale mit Quecksilber gefüllt ist. Nun erfährt man wie vielmal der Raum eines Scalentheils in der Kugel bis zu dem mit 0 bezeichneten Theilstrich der Scale enthalten ist, wenn man mit der Differenz der beiden letzten Wägungen in die bis zu dem mit 0 bezeichneten Theilstrich in der Kugel befindliche Menge Quecksilber dividirt, und mit der Anzahl von Scalentheilen multiplicirt, welche das als Differenz ermittelte Quecksilber erfüllte. In der Kugel sind z. B. bis zum 0 Theilstrich der Scale 350 g, bis zum 75 Theilstrich aber 360 g Quecksilber enthalten; die Kugel hat den Rauminhalt von $\frac{350}{10} . 75 = 2625$ Scalentheilen. Wird nun das Dilatometer bis zu einem Scalentheilstrich mit einer Flüssigkeit gefüllt und zugleich mit einem Thermometer in Wasser oder Oel eingetaucht erhitzt, so ist die scheinbare Ausdehnung derselben bei der beobachteten Temperatur unmittelbar abzulesen und darnach die absolute Ausdehnung zu berechnen. Durch Bestimmung der scheinbaren Ausdehnung von Quecksilber in solchem Dilatometer

Fig. 49.



ist zunächst die cubische Ausdehnung des Dilatometerglases δ zu ermitteln; es ist

das scheinbare Volumen des Quecksilbers bei 0° $V = 2028{\cdot}5$ Scal.-Th.,
" " " " " 100° $V^1 = 2059{\cdot}8$ "
die absolute Ausdehnung des Quecksilbers von 0–100° $D = 0{\cdot}018153$;

daraus berechnet sich

$$V^1 (1 + \delta) = V (1 + D), \text{ oder } \frac{V}{V^1} (1 + D) - 1 = \delta,$$

und in Zahlen

$$\frac{2028{\cdot}5}{2059{\cdot}8} (1{\cdot}018153) - 1 = 0{\cdot}002681.$$

Die cubische Ausdehnung dieses Dilatometerglases beträgt also 0·002681 für 100°, oder 0·00002681 für 1°. Demnach muss zu dem mit diesem Dilatometer bestimmten scheinbaren Volumen einer Flüssigkeit für jeden Temperaturgrad 0·00002681 Volumen zugezählt werden, um die absolute Ausdehnung derselben bei einer bestimmten Temperatur zu erkennen. Nimmt eine Flüssigkeit bei 10° in der Dilatometerkugel bis zum 0 Scalentheilstrich 2490 Scalentheile ein, bei 60° aber 72 Scalentheile mehr, also 2562 Scalentheile, so ist die Berechnung

$$2562 + 60 - 10 \,.\, 0{\cdot}00002681 = 2562{\cdot}00134$$

bei 50° Erwärmung werden also 2490 Volumen Flüssigkeit = 2562·00134 Volumen, oder ein Vol. wird = 1·0289 Vol., oder es dehnt sich 1 Vol. Flüssigkeit bei 50° Erwärmung um 0·0289 Volumen aus.

Während sich feste und flüssige Körper beim Erwärmen verschieden und nicht der Temperaturzunahme proportional ausdehnen, dehnen sich alle Gase beim Erwärmen fast in gleichem Verhältniss und stets der Temperaturzunahme proportional aus. Die Zahl welche angiebt, um den wievielten Theil ein Gas bei Steigerung seiner Temperatur um 1° sein Volum vergrössert, ist sein Ausdehnungscoëfficient; er ist von Regnault für Luft zu 0·00366 gefunden, und das ist auch im Allgemeinen der Ausdehnungscoëfficient aller Gase, natürlich bei gleichem Barometerstand. Er ist nur wenig grösser bei Gasen, die unter sehr hohem Druck stehen, oder welche sich durch Druck zu Flüssigkeiten condensiren lassen.

Bei dieser Gleichmässigkeit der Ausdehnung gasförmiger Körper lässt sich leicht ihr Volumen bei einer Temperatur auf das bei einer anderen berechnen. Nimmt 1 Vol. Gas beim Erwärmen für jeden Temperaturgrad um 0·00366 Vol. zu, so werden 1000 Vol. Gas um 3·66 Vol., oder 273 Vol. Gas um 1 Vol. zunehmen. 273 Vol. Gas von 0° sind demnach bei 1° = 274, bei 20° = 293 Vol. Gas u. s. w.; das Volumen eines Gases bei 0° = V^0 berechnet sich aus seinem bei t^0 gemessenen Volumen = V^1 nach der Gleichung

$$V^1 \frac{273}{273 + t} = V^0$$

Diese Berechnung ist nur bei normalem Barometerstand genau, wo das Gewicht der Luft einer Quecksilbersäule von 760 mm Höhe das Gleichgewicht hält. In dem Maasse, wie der Druck zunimmt, wird das Gasvolumen kleiner und umgekehrt; denn nach dem Mariotte'schen Gesetz verhalten sich die Volume der Gase umgekehrt proportional dem auf ihnen lastenden Druck. Bei dem gleichmässigen Verhalten der Gase gegen Druck lassen sich jedoch die bei irgend einem Barometerstand ermittelten Gasvolume leicht auf solche bei normalem Barometerstand = 760 mm Quecksilberhöhe berechnen nach der Gleichung

$$V^1 \frac{h}{760} = V^0$$

wo das bei h mm Barometerstand beobachtete Volumen V^1, das bei 760 mm Barometerstand zu berechnende V^0 ist. Beide Reductionen eines Gasvolumens auf 0° und 760 mm Barometerstand erfolgen nach der Gleichung

$$V^1 \frac{h}{760} \cdot \frac{273}{273 + t} = V^0$$

oder in Beispielen: 120 cbcm Luft bei 91° und 748 mm Barometerstand sind bei 0° und 760 mm Barometerstand

$$120 \frac{748}{760} \cdot \frac{273}{364} = 88·57 \text{ cbcm.}$$

Derartige Berechnungen sind bei Gasuntersuchungen häufig auszuführen.

Die Ausdehnung der Gase durch Erwärmen wird mit Dilatometern bestimmt, die mit dem trocknen Gase gefüllt sind und bei horizontaler Lage etwas Quecksilber in ihrer mit Millimeterscale versehenen engen Röhre gleichsam als Index enthalten. Nachdem Kugel und Röhre des Dilatometers bis zum Index in gestossenes schmelzendes Eis gelegt, und der Scalenstrich abgelesen ist, bei dem der Index fest liegt, bringt man das Instrument wieder bis zum Index ebenfalls horizontal in Wasser, erhitzt dieses auf eine bestimmte Temperatur und beobachtet, wo der durch die Ausdehnung des Gases fortgeschobene Index in der Röhre sich wieder feststellt. Da sieht man, um wie viel sich das bekannte Volumen des Gases bei 0° bei der beobachteten Temperatur vergrössert hat und berechnet leicht den Ausdehnungscoëfficienten desselben, allerdings auch unter Berücksichtigung der Ausdehnung des Dilatometers (S. 26).

Eine Ausnahme von der Regel, dass sich die Körper beim Erwärmen ausdehnen, beim Abkühlen zusammenziehen, zeigt sich am Wasser, das sich beim Erwärmen bis auf 4° zusammenzieht und darüber erst ausdehnt, oder sich beim Abkühlen bis auf 4° zusammenzieht, dann aber noch bis weit unter seinem Gefrierpunkt ausdehnt. Es hat Wasser bei 4° sein Dichtigkeitsmaximum; es erfüllt

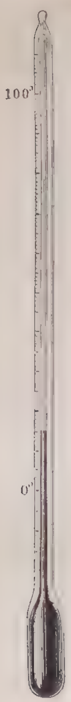
1 Vol. Wasser bei 0° (Kopp):			1 Vol. Wasser bei 4° (Despretz):		
bei 5°	0·999883	Vol.	bei 8°	1·000126	Vol.
10	1·000124	„	10	1·000264	„
20	1·001567	„	20	1·00179	„
30	1·004064	„	30	1·00433	„
40	1·007531	„	40	1·00773	„
50	1·011766	„	50	1·01205	„
60	1·016590	„	60	1·01698	„
70	1·022246	„	70	1·02255	„
80	1·028581	„	80	1·02885	„
90	1·035397	„	90	1·03566	„
100	1·042986	„	100	1·04315	„

Aehnliche Abnormität wie Wasser im Verhalten beim Erwärmen zeigt Wismuth, das sich beim Schmelzen zusammenzieht, beim Erstarren ausdehnt.

Auf Ausdehnung einiger Körper bei ihrer Erwärmung ist die Construction verschiedener Wärmemesser oder Thermometer gegründet, welche zur Bestimmung des Schmelz-, Siede- und Erstarrungspunktes der Substanzen benutzt werden. Für Messungen nicht zu niedriger und mässig hoher Temperaturen verwendet man Quecksilberthermometer, für sehr hohe Temperaturen Luftthermometer und zur Bestimmung sehr niedriger Temperaturen Weingeistthermometer.

Das Quecksilberthermometer, Fig. 50, besteht aus einer engen gleichmässigen Glasröhre, die oben zugeschmolzen ist, unten in einem kugel- oder cylinderförmigen Gefäss endigt.

Fig. 50.



Dieses und ein Theil der Röhre ist mit Quecksilber gefüllt, der übrige Theil der Röhre luftleer. Auf der Röhre, oder auf einer hinter ihr befindlichen Scale sind zwei Punkte markirt (Fundamentalpunkte), nämlich der Gefrierpunkt und der Siedepunkt des Wassers, die bei normalem Luftdruck (760 mm Barometerstand) constant sind. Der Zwischenraum zwischen beiden Punkten ist nach Réaumur in 80, nach Celsius in 100, nach Fahrenheit in 180 Theile getheilt, der Gefrierpunkt des Wassers nach Réaumur und nach Celsius mit 0°, nach Fahrenheit mit 32°, der Siedepunkt des Wassers nach Réaumur mit 80°, nach Celsius mit 100° und nach Fahrenheit mit 212° bezeichnet. Leicht lassen sich diese Grade mit einander vergleichen oder auf einander reduciren: Es sind 4° R. = 5° C. und 9° F., nach folgender Tabelle:

Vor über 0° liegende Grade aller Scalen wird das Zeichen +, vor darunter liegende das Zeichen — gesetzt; kein Zeichen lässt stets + Grade annehmen. Während in England und Amerika im gewöhnlichen Leben und wissenschaftlichen Verkehr meistens nach Fahrenheit-Graden gerechnet wird, wird in Deutschland, Frankreich und anderen Ländern wohl im gewöhnlichen Leben nach Réaumur-Graden gerechnet, aber in der Wissenschaft werden

R.	C.	F.	C.	R.	F.	F.	R.	C.
0	0	32	0	0	32	0	$-14^{2}/_{9}$	$-17^{7}/_{9}$
10	$12^{1}/_{2}$	$54^{1}/_{2}$	10	8	50	10	$-9^{7}/_{9}$	$-12^{2}/_{9}$
20	25	77	20	16	68	20	$-5^{1}/_{3}$	$-6^{2}/_{3}$
30	$37^{1}/_{2}$	$99^{1}/_{2}$	30	24	86	30	$-0^{8}/_{9}$	$-1^{1}/_{9}$
40	50	122	40	32	104	40	$+3^{5}/_{9}$	$+4^{4}/_{9}$
50	$62^{1}/_{2}$	$144^{1}/_{2}$	50	40	122	50	8	10
60	75	167	60	48	140	60	$12^{4}/_{9}$	$15^{5}/_{9}$
70	$87^{1}/_{2}$	$189^{1}/_{2}$	70	56	158	70	$16^{8}/_{9}$	$21^{1}/_{9}$
80	100	212	80	64	176	80	$21^{1}/_{3}$	$26^{2}/_{3}$
			90	72	194	90	$25^{7}/_{9}$	$32^{2}/_{9}$
			100	80	212	100	$30^{2}/_{9}$	$37^{7}/_{9}$
						110	$34^{2}/_{3}$	$43^{1}/_{3}$
						120	$39^{1}/_{9}$	$48^{8}/_{9}$
						130	$43^{5}/_{9}$	$54^{4}/_{9}$
						140	48	60
						150	$52^{4}/_{9}$	$65^{5}/_{9}$
						160	$56^{8}/_{9}$	$71^{1}/_{9}$
						170	$61^{1}/_{3}$	$76^{2}/_{3}$
						180	$65^{7}/_{9}$	$82^{2}/_{9}$
						190	$70^{2}/_{9}$	$87^{7}/_{9}$
						200	$74^{2}/_{3}$	$93^{1}/_{3}$
						210	$79^{1}/_{9}$	$98^{8}/_{9}$
						212	80	100

auch ohne weitere Bezeichnung unter Temperaturgraden Celsius-Grade verstanden. Auch in diesem Werke sind mit Graden stets Celsius-Grade gemeint.

Die ziemlich gleichmässige Ausdehnung des Quecksilbers beim Erwärmen (S. 25) gestattet die zwischen dem Gefrierpunkt und Siedepunkt des Wassers gemachte Gradtheilung auch noch weiter zu führen, nach Celsius etwa bis + 340° oder bis — 30°; darüber hinaus aber würde das Quecksilber seinem Siedepunkt, weiter hinunter seinem Erstarrungspunkte zu nahe kommen, und sich dann wie alle Körper in der Nähe des Ueberganges von einem in den andern Aggregatzustand nicht gleichmässig ausdehnen. Quecksilberthermometer sind daher nur für Bestimmungen von Temperaturen zwischen — 30 bis + 340° C. brauchbar.

Weingeistthermometer sind statt mit Quecksilber mit Weingeist gefüllte Thermometer, vorzugsweise zur Bestimmung niedriger Temperaturen anzuwenden, da Weingeist noch bei keiner Abkühlung fest erhalten worden ist. Sie können aber höchstens nur bis + 50° gebraucht werden, da der Siedepunkt des Weingeistes schon bei 78° liegt. Ihre Graduirung muss durch Vergleichung mit einem Quecksilberthermometer ausgeführt werden.

Luftthermometer geben sehr genaue Temperaturgrade an, da sich Luft bei jeder Temperatur gleichmässig und stets dem Druck proportional ausdehnt. Ein Luftthermometer ist ein Dilatometer (S. 25), welches zur Bestimmung der Ausdehnung von Gasen durch Erwärmen gebraucht wird. Mit trockner Luft gefüllt wird seine Kugel und ein Theil seiner Röhre bis zum Index erst in gestossenes schmelzendes Eis, dann in siedendes Wasser getaucht, wobei der Index fortgeschoben wird. Der Theil der Dilatometerröhre, welchen der Index hierbei durchlief, wird in 100 gleiche Theile getheilt und auch die übrige Länge der Dilatometerröhre mit derselben Theilung versehen; jeder Theilstrich entspricht dann einem Grade Celsius. Jedoch giebt ein Luftthermometer über 100° hinaus stets etwas niedrigere Temperaturgrade an, als ein Quecksilberthermometer, weil Quecksilber über 100° sich doch etwas steigend ausdehnt; es sind nach Magnus mit Luft- und Quecksilberthermometer gemessene Temperaturen identisch:

Luftthermometer	100°	197,3°	294,5°
Quecksilberthermometer	100°	200°	300°

Sehr hohe Temperaturen lassen sich mittelst eines mit hohler Platinkugel versehenen Dilatometers messen.

Um den Schmelzpunkt fester Körper zu bestimmen, taucht man das Thermometer direct in die eben schmelzende oder eben wieder erstarrende Substanz, und liest die Temperaturgrade direct ab. Genauer aber bringt man eine geringe Menge der zu schmelzenden Substanz in mehrere dünnwandige enge Glasröhrchen, steckt sie zugleich mit einem Thermometer durch einen Kork, oder gleich mit einem dünnen Gummiring an das Thermometer befestigt in ein mit Wasser, oder bei über 100° schmelzenden Substanzen mit Oel gefülltes Becherglas, erwärmt dieses möglichst langsam, bis der Inhalt aller Röhren flüssig geworden ist und liest den mittleren der Temperaturgrade ab, bei denen der Inhalt des ersten und letzten Röhrchens schmolz. Für über 340° schmelzende Substanzen sind Luftthermometer, auch statt des Oeles Paraffin zu verwenden.

Manche Körper werden plötzlich flüssig, andere erweichen zuvor; immer aber liegt der Schmelzpunkt einer Substanz bei der Temperatur, bei der sie vollkommen flüssig ist.

Der Erstarrungs- oder Gefrierpunkt eines Körpers fällt gewöhnlich mit seinem Schmelzpunkt zusammen. Zur Bestimmnng desselben erwärmt man den festen Körper bis zum beginnenden Schmelzen und liest die Temperatur an einem Thermometer ab, das in die umzurührende Masse eingetaucht ist, bevor noch alle starren Theile flüssig geworden sind.

Einige Körper, wie Phosphor, Wasser, Salzlösungen, bleiben oft bei absoluter Ruhe und vorsichtigem Abkühlen einige Grade unter ihrem Erstarrungspunkt noch flüssig; bei der geringsten Erschütterung aber werden sie plötzlich starr. Mit dem Erstarren ist stets eine Umlagerung der Theilchen, eine wenn auch sehr geringe Bewegung verbunden.

Den Siedepunkt einer Flüssigkeit bestimmt man annähernd richtig schon beim Destilliren derselben aus einer im Oel- oder Wasserbade liegenden tubulirten Retorte, durch deren Tubulus ein Thermometer steckt. Wenn dieses einige Zeit in den Dämpfen der siedenden Flüssigkeit befindlich andauernd eine constante Temperatur zeigt, so zeigt es den Siedepunkt der überdestillirenden Flüssigkeit an.

Nie darf das Thermometer in die siedende Flüssigkeit, stets muss es nur in ihren Dampf eintauchen. Denn die Dampfbildung erfolgt am Boden des Gefässes unter dem Druck der Atmosphäre und der darüber stehenden Flüssigkeit; die Flüssigkeit siedet am Boden unter grösserem Druck, also auch bei etwas höherer Temperatur, als wie an ihrer Oberfläche. Ferner darf die Flüssigkeit nicht in ganz glatten Gefässen zum Sieden gebracht werden. Am besten wird sie aus Metallgefässen destillirt, oder aus Glasgefässen, in denen eckige, ungelöst bleibende Substanzen, wie Platindraht, Platinblech, mit Platindraht umwickelte Kohlenstückchen enthalten sind. In glatten Gefässen bildet Wasser oft erst bei 101, 103, unter Umständen bei 106° Dampf; es erfolgt plötzliche, stossweise Dampfbildung, weil die Adhäsion zwischen Flüssigkeit und den glatten Gefässwänden eine gleichmässige Dampfbildung verhindert. Aber auch bei solcher unregelmässigen Dampfbildung hat der Dampf die Siedepunktstemperatur der Flüssigkeit, also die Temperatur, bei der ihre Spannkraft dem Druck der Atmosphäre das Gleichgewicht hält.

Während der Siedepunkt einer Flüssigkeit durch mechanisch darin vertheilte Substanzen nicht geändert wird, ändert er sich nach Zusatz von darin sich lösenden Stoffen. Alle löslichen Salze erhöhen den Siedepunkt des Wassers in Folge der Anziehung zwischen Salz- und Wassertheilchen, und wie verschieden diese ist, zeigen die von Legrand bestimmten Siedepunkte folgender gesättigter Salzlösungen:

100 Theile Wasser lösen

61·5	Th.	Kaliumchlorat:	Siedepunkt	104·2°
48·5	„	Natriumcarbonat:	„	104·6
59·1	„	Natriumchlorid:	„	108·3
88·9	„	Ammoniumchlorid:	„	114·2
335·1	„	Kaliumnitrat:	„	115·9
224·8	„	Natriumnitrat:	„	121
205	„	Kaliumcarbonat:	„	133
362·2	„	Calciumnitrat:	„	151
325	„	Calciumchlorid:	„	179·5

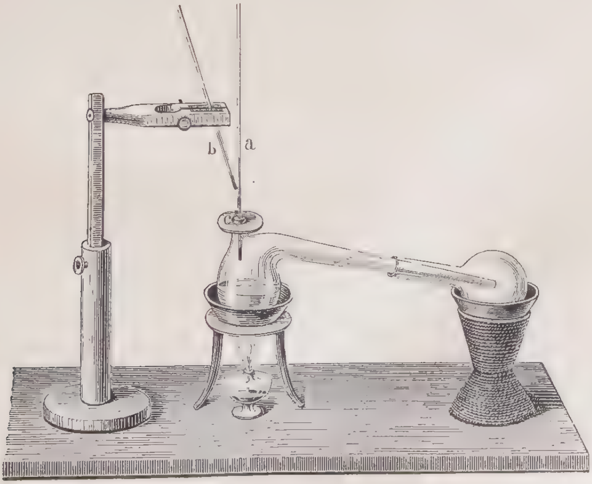
Immer aber besitzt der Dampf, der sich beim Sieden solcher wässrigen Salzlösungen entwickelt, die Temperatur des Wasserdampfes, die Temperatur der siedenden Salzlösung mag noch so viel die des siedenden Wassers übersteigen.

Hervorzuheben ist, dass die Siedetemperatur gemischter Flüssigkeiten immer höher ist, als die der flüchtigeren Flüssigkeit allein, weil in dem Gemisch die Gesammtanziehung auf die einzelnen Moleküle des flüchtigeren Körpers grösser ist, als in dem flüchtigeren Körper für sich.

Noch genauere Siedepunktsbestimmungen werden statt in Retorten in einem Glascylinder mit eingestecktem Thermometer und Ableitungsrohr ausgeführt. Letzteres ist mit einem Kühlapparat zur Wiedergewinnung der dampfförmig gewordenen Flüssigkeit verbunden. Nachdem ein mit Platindraht umwickeltes Kohlenstückchen dazu geworfen ist, wird die Flüssigkeit langsam erhitzt, bis das im Dampf befindliche Thermometer constant bei einem Temperaturgrad, dem Siedepunkt der Flüssigkeit, stehen bleibt.

Bei sehr genauen Siedepunktsbestimmungen bedarf es einer durch die Construction und die Art der Anwendung des Thermometers veranlasste Correction des beobachteten Siedepunktes. Immer wird ein Thermometer den Siedepunkt zu niedrig angeben, wenn ein Theil des Quecksilbers in seiner Röhre, der Quecksilberfaden, nicht im Dampf der siedenden Flüssigkeit sich befindet, mithin weniger warm als das übrige Quecksilber ist. Das wird zwar vermieden, wenn man das Thermometer bis zur Höhe seines Quecksilberfadens in eine enge, seitwärts mit geneigtem Abflussrohr versehene Glasröhre, und diese auf das die siedende Flüssigkeit enthaltende Gefäss steckt. Bei hoch siedenden Flüssigkeiten ist aber auch das ungenau; besser wird ein zweites Thermometer *b* dicht an das unten im Dampf der siedenden Flüssigkeit befindliche Thermometer *a* so angelegt, dass seine Kugel genau die Mitte des hervorragenden Quecksilberfadens berührt. Durch einen

Fig. 51.



Pappschirm wird der Einfluss der die Flüssigkeit zum Sieden bringenden Flamme verhütet, Fig. 51. Taucht z. B. ein Thermometer bis 10° in den Dampf der Flüssigkeit, zeigt es den Siedepunkt der Flüssigkeit bei 250° an, so sind 240° Quecksilberfaden im Dampf nicht enthalten. Diese besitzen nach Angabe des bei 130° angelegten zweiten Thermometers die Temperatur von 40°. Der 240° lange Quecksilberfaden hat also 250 — 40 = 210° niedrigere Temperatur als das Quecksilber im Dampf; er würde sich aber, wenn er auch auf 250° erhitzt würde, noch um 7·8° ausdehnen, nach der Gleichung

$$N\,(T - t)\,.\,0{\cdot}000154 = S$$

oder

$$240\,(250 - 40)\,.\,0{\cdot}000154 = 7{\cdot}8,$$

wo N die Länge, T der beobachtete Siedepunkt, t die Temperatur des hervorragenden Quecksilberfadens, 0·000154 der Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers im Glase, die Ausdehnung für je 1°, und S die zum beobachteten Siedepunkt T hinzu zu zählenden Grade sind. Die Flüssigkeit, welche bei 250° siedete, siedet corrigirt bei 257·8°.

Da auch der Atmosphärendruck den Siedepunkt von Flüssigkeiten beeinflusst, diese bei niedrigem Barometerstand niedriger, bei hohem höher sieden, so muss der beobachtete Siedepunkt noch auf normalen Barometerstand = 760 mm berechnet werden. Mit annähernder Genauigkeit geschieht das nach Kopp, wenn man für je 2·7 mm Differenz zwischen dem beobachteten und normalen Barometerstand 0·1° zum Siedepunkte zuzählt bei niedrigerem, vom Siedepunkte abzieht bei höherem Barometerstande als 760 mm. Gesetzt die vorhergehende Siedepunktsbestimmung wäre bei 748 mm Barometerstand gemacht, so wäre der corrigirte Siedepunkt 258·24° nach den Gleichungen

$$\alpha.\quad \frac{760 - 748}{2{\cdot}7} = 4{\cdot}4$$

$$\beta.\quad 4{\cdot}4\,.\,0{\cdot}1 = 0{\cdot}44$$

$$\gamma.\quad 257{\cdot}8 + 0{\cdot}44 = 258{\cdot}24.$$

Die Verschiedenheit der Schmelz- und Siedepunkte einiger Substanzen zeigt sich bei folgender Zusammenstellung:

	Schmelzpunkt:		Siedepunkt:
Aether	— 41°	Kohlensäure	— 78°
Quecksilber	— 40	Cyan	— 22
Brom	— 24	Schwefeldioxyd	— 10

	Schmelzpunkt:		Siedepunkt:
Buttersäure	— 9°	Aethylchlorid	+ 12°
Eis	0	Aldehyd	21
Anisöl	+ 9	Aether	35
Phosphor	44	Brom	59
Kalium	62	Chloroform	62
Natrium	92	Alkohol	78
Schwefel	113	Benzol	81
Lithium	180	Chloral	94
Zinn	235	Wasser	100
Wismuth	246	Essigsäure	116
Blei	334	Amylalkohol	132
Antimon	425	Buttersäure	163
Zink	423	Coniin	167
Silber	1000	Terpentinöl	157
Kupfer	1090	Jod	178
Gold	1097	Anilin	182
Gusseisen	12—1700	Kreosot	203
Stahl	17—1900	Nicotin	250
Schmiedeeisen	16—2100	Phosphor	278
Mangan	1600	Schwefel	448
Iridium	2700	Zink	1040

Latente Wärme. Die Wärme, welche eine Veränderung des Aggregatzustandes der Körper verursacht, welche festen Körpern bis zu ihrem vollständigen Schmelzen, oder Flüssigkeiten bis zu ihrer vollständigen Umwandlung in Dampf zugeführt werden muss, ist durch das Thermometer nicht nachzuweisen. Bei fortwährendem Erwärmen beginnt Eis bei 0° zu schmelzen, und die Temperatur steigt erst höher, wenn das Eis vollständig geschmolzen ist; dann steigt die Temperatur des gebildeten Wassers auf 100°, es siedet und von da an bleibt seine Temperatur wieder constant.

Früher, als man Wärme als etwas Materielles auffasste, glaubte man, diese zugeführte Wärme verberge sich auf unbekannte Weise zwischen den Molekülen des Körpers, sie werde gebunden, und nannte sie latente Wärme. Aber bei der jetzigen Auffassung von Wärme als Bewegungsform der Materie ist latente Wärme diejenige, welche beim Schmelzen fester Körper ihren Molekülen Spannkraft verleiht, beim Verdampfen von Flüssigkeiten die Spannkraft ihrer Moleküle vermehrt. Beim Schmelzen fester, und beim Sieden flüssiger Körper wird ein Theil der zugeführten Wärme in Arbeit umgesetzt, und daher nicht mehr durch das Thermometer nachgewiesen. Und diese Arbeit besteht darin, die Moleküle des schmelzenden und die des verdampfenden Körpers in neue Stellungen zu bringen, im letzteren Fall auch noch den Luftdruck zu überwinden.

Specifische Wärme. Auch die Wärme, welche eine Aenderung des Aggregatzustandes der Körper nicht herbeiführt, aber ihre Temperaturerhöhung und Ausdehnung verursacht, ist nicht ganz durch das Thermometer nachzuweisen. Die Temperatur eines Körpers steigt, weil sich die Bewegung, die lebendige Kraft seiner Moleküle vergrössert; er dehnt sich aus, weil die Anziehung seiner Moleküle überwunden wird, seine Moleküle neue von einander entferntere Stellungen einnehmen. Nur die zu ersterem Zweck verwendete Wärme ist mit dem Thermometer zu messen, die zu letzterem nicht; sie ist als Wärme verloren, weil sie in Arbeit umgesetzt ist, und diese Arbeit besteht darin, dass sie den Molekülen innerhalb des erwärmten Körpers Spannkraft verleiht, sie zwingt, neue Stellungen zu einander einzunehmen. Kühlt der Körper ab, so lassen nicht nur die Bewegungen seiner Moleküle nach, sondern sie fallen auch wieder zusammen, und folglich wird sowohl die durchs Thermometer nachzuweisende, als die in Arbeit umgesetzt gewesene Wärme wieder frei. Die absolute Wärmemenge, welche verschiedene Körper besitzen, lässt sich also durchaus nicht aus Temperaturmessungen erkennen. Es sind sehr verschiedene Mengen von Wärme nöthig, um die Temperatur gleicher Gewichtsmengen der Körper um gleichviel zu erhöhen, denn es werden sehr verschiedene Mengen der zugeführten Wärme in Arbeit umgesetzt. Um z. B. die Temperatur von 1 Kg Wasser um 1° zu erhöhen ist 30 mal so viel Wärme nöthig, als um die von 1 Kg Quecksilber um 1° zu erhöhen; und umgekehrt giebt 1 Kg Wasser beim Abkühlen um 1° 30 mal so viel Wärme ab, als 1 Kg Quecksilber unter denselben Verhältnissen.

Die Wärmemenge, welche erforderlich ist um die Temperatur von 1 Gewichtseinheit Wasser um einen Grad zu erhöhen, wird als Wärmeeinheit, Calorie, angenommen, und die Anzahl solcher Wärmeeinheiten, welche erforderlich ist, um die Temperatur von 1 Gewichtseinheit eines anderen Körpers ebenfalls um einen Grad zu erhöhen, ist die specifische Wärme des Körpers. So ist nach obigen Angaben die specifische Wärme des Quecksilbers $= \frac{1}{30} = 0{\cdot}033$, also 30 mal kleiner als die des Wassers.

Die specifische Wärme eines Körpers lernt man kennen, wenn man entweder die Zeit ermittelt, die er zu seiner Abkühlung bis auf eine gewisse Temperatur bedarf (je grösser die Wärmemenge seiner Moleküle ist, je längere Zeit bedarf er zur Abkühlung), oder die Wärme mittelst Thermometers bestimmt, welche er an eine bestimmte Menge von kaltem Wasser abgiebt, oder indem man die Menge von Eis bestimmt, welche er bei seiner Abkühlung von 100⁰ auf 0⁰ schmilzt. So sind die specifischen Wärmen gefunden von

Wasser	1·000	Aether	0·521
Lithium	0·941	Terpentinöl	0·426
Magnesium	0·250	Benzol	0·386
Eisen	0·114	Kohlensulfid	0·218
Zink	0·0955	Kohlendioxyd	0·331
Kupfer	0·0952	Kohlenoxyd	0·240
Antimon	0·0523	Sauerstoff	0·241
Quecksilber	0·033	Stickstoff	0·237
Gold	0·0324	Luft	0·237
Alkohol	0·602	Wasserstoff	0·235

Die specifische Wärme der Körper ist übrigens nicht unter allen Umständen constant. Sie wächst im Allgemeinen mit steigender Temperatur, ist bei einer und derselben Substanz im flüssigen Zustande grösser, bei Wasser und Jod sogar doppelt so gross als im festen, in durch Hämmern verdichteten Stoffen kleiner als in ausgeglühten, verschieden in den allotropen Zuständen einiger Elemente, z. B. des Kohlenstoffs als Diamant, Graphit und Kohle.

Absolutes Gewicht. Da auf jedes Molekül eines Körpers die Schwere einwirkt, und daher jedes mit einer gewissen Kraft gegen den Mittelpunkt der Erde hingetrieben wird, so übt jeder Körper einen Druck auf seine Unterlage aus, der mit der Anzahl seiner Moleküle wächst und sein absolutes Gewicht, oder einfach sein Gewicht heisst. Zur Vergleichung der Gewichte verschiedener Körper bedient man sich der Wage, deren Anwendung allgemein bekannt ist, deren Einrichtung auf folgende Lehren der Statik basirt ist:

In jedem festen Körper ist ein Punkt aufzufinden, der allein unterstützt zu sein braucht, wenn der Körper nicht fallen soll, in dem gleichsam die ganze Kraft, mit welcher der Körper zur Erde gezogen wird, vereinigt gedacht werden kann: er heisst Schwerpunkt. Die Stütze des Schwerpunktes trägt das Gewicht des ganzen Körpers, dessen übrige Theile sich im Gleichgewicht halten; er kann nur im Gleichgewicht sein, wenn sein Schwerpunkt unterstützt ist, und das ist unter anderem der Fall, wenn er in einem festen Punkte aufgehängt ist, der mit seinem Schwerpunkt in einer verticalen Linie liegt, um welchen er sich frei drehen kann.

Geht eine Drehungsaxe *c* durch den Schwerpunkt eines Körpers *s* selbst hindurch, Fig. 52, so ist er in jeder Lage im Gleichgewicht, er besitzt indifferentes Gleichgewicht. Liegt der Schwerpunkt *s* vertical unter der Drehungsaxe *c*, Fig. 53, so kann er aus seiner Lage durch eine Kraft herausgebracht werden, aber die Schwerkraft führt ihn immer wieder in die Gleichgewichtslage zurück, sobald die störende Kraft zu wirken aufhört, er besitzt festes oder stabiles Gleichgewicht. Liegt aber der Schwerpunkt *s* vertical über der Drehungsaxe *c*, Fig. 54, so wird er durch die geringste Kraft aus seiner Lage gebracht und durch seine Schwere noch weiter von seiner Gleichgewichtslage entfernt, bis nach einer halben Umdrehung sein Schwerpunkt unter der Drehungsaxe *c* angekommen ist, er besitzt veränderliches oder labiles Gleichgewicht.

Fig. 52.

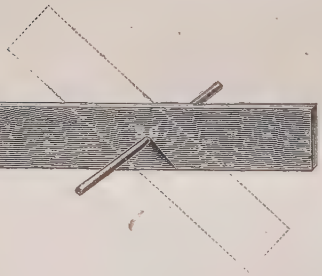


Fig. 53.

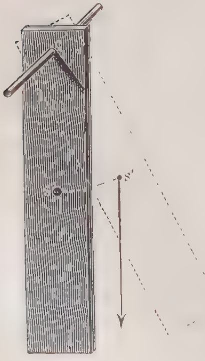
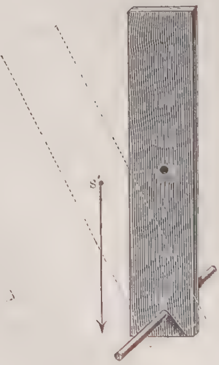


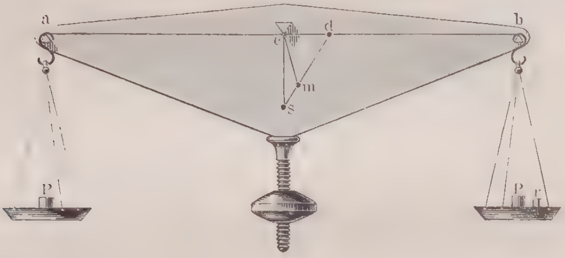
Fig. 54.



Hauptteile einer Wage sind: Ein mit einer Zunge versehener Wagebalken, der um eine horizontale, durch die Schneide gebildete feste Axe drehbar ist; das Lager, auf dem die in der Mitte der Länge des Wagebalkens befindliche Axe ruht; die auf beiden Seiten des Wagebalkens hängenden Wagschalen zur Aufnahme der zu wägenden Körper.

Der Schwerpunkt des Wagebalkens muss vertical unter seiner Drehungsaxe liegen, der Wagebalken im stabilen Gleichgewicht sein. In Fig. 55 verbindet die Linie ab die Aufhängepunkte der Wagschalen, deren Gewichte in den Punkten a und b vereinigt sind; c ist die Axe des Wagebalkens, also sein Drehungspunkt, s sein Schwerpunkt. Werden in beide Wagschalen gleiche Gewichte P gelegt, so wird der gemeinschaftliche Schwerpunkt beider Gewichte mit c zusammenfallen, der gemeinschaftliche Schwerpunkt des Wagebalkens und der Gewichte aber nicht mehr in s, sondern zwischen c und s, immer aber noch vertical unter die Axe c zu liegen kommen. Der Wagebalken bleibt im Gleichgewicht. Wird nun noch in die eine Wagschale ein Uebergewicht r gelegt, so wird der gemeinschaftliche Schwerpunkt der Gewichte und des Uebergewichtes $2\,P + r$ nicht mehr mit c zusammen fallen, sondern auf der Linie ab nach Seite des Uebergewichtes, etwa nach d rücken; der gemeinschaftliche Schwerpunkt des Wagebalkens, der Gewichte und des Uebergewichtes wird etwa auf m der Linie ds, also nicht mehr vertical unter die Axe c zu liegen kommen, und daher muss sich der Wagebalken um die Axe drehen, bis das der Fall ist. Der Arm des Wagebalkens ac hebt sich, der cb sinkt; der Wagebalken macht einen Ausschlag, dessen Winkel dem Winkel scm gleich ist.

Fig. 55.



Damit eine Wage empfindlich ist, also schon bei kleinem Uebergewicht einen grossen Ausschlag giebt, muss der Schwerpunkt des Wagebalkens möglichst nahe unter seinem Drehungspunkt, also der Axe liegen; denn mit dem Hinaufrücken des Schwerpunktes s rückt auch der Punkt m vertical höher hinauf, was natürlich die Vergrösserung des Ausschlages zur Folge hat. Ferner muss der Wagebalken nicht zu kurz sein; je länger er ist, je grösser ist die Entfernung *cd*, und um so weiter wird der Punkt *m* parallel mit *ab* von der Linie *cs* weggerückt; die Linie *cm* macht einen grösseren Winkel mit *cs*, der Ausschlag wird grösser sein. Auch muss der Wagebalken möglichst leicht sein; er wird gewöhnlich durchbrochen gearbeitet, wobei er leicht, aber doch fest und unbiegsam ist; wirkt das Gewicht des Wagebalkens in *s*, das der Gewichte und des Uebergewichtes $2P + r$ in *d*, so ist die Lage des gemeinschaftlichen Schwerpunktes *m* von der Grösse des in *s* und *d* wirkenden Gewichtes abhängig: Wirken in *s* und *d* gleiche Gewichte, so fällt *m* in die Mitte der Linie *ds*; wirkt aber in *s* ein kleineres Gewicht als in *d*, so wird *m* höher nach *d* auf der Linie *ds* hinaufrücken und um so grösser der Ausschlag sein.

Vor Allem müssen die Wagebalkenarme *ac* und *cb* gleich lang sein. Um eine Wage auf gleiche Länge ihrer Wagebalkenarme zu prüfen, belastet man sie, nachdem sie erst leer ins Gleichgewicht gebracht ist, auf beiden Schalen mit nicht zu kleinen Gewichten, bringt sie ins Gleichgewicht und wechselt dann die Gewichte beider Schalen, legt die aus der einen in die andere und umgekehrt. Kommt nun die Wage wieder ins Gleichgewicht, so sind ihre Wagebalkenarme gleich lang; giebt sie aber einen Ausschlag, so ist der Arm des Wagebalkens, welcher heruntersinkt, länger, als der welcher hinaufsteigt. Uebrigens lässt sich auch eine Wage mit ungleich langen Armen brauchen; man muss nur den zu wägenden Körper auf die eine Wagschale legen, in die andere so viele Gewichte, bis die Wage im Gleichgewicht steht, dann den zu wägenden Körper durch Gewichte ersetzen, bis die Wage wieder im Gleichgewicht steht. Diese aufgelegten Gewichte geben genau das Gewicht des Körpers bei gleich oder ungleich langen Wagebalkenarmen an.

Wie schon angedeutet braucht man zur Gewichtsbestimmung eines Körpers Gewichte. Sie sind von Eisen oder Messing angefertigt; für feinere Wägungen auf chemischen Wagen sind die grösseren Gewichte von vergoldetem Messing, die kleineren von Platinblech. Auch von Bergkrystall werden die grösseren Gewichte gefertigt. Um das Gewicht eines Körpers ausdrücken zu können, vergleicht man mittelst der Wage sein Gewicht mit dem anderer Körper, welche als Gewichtseinheiten, oder als Theile oder Summen solcher Gewichtseinheiten angenommen sind und Gewichte heissen. Noch wird nicht in allen civilisirten Ländern ein Gewicht als Gewichtseinheit angenommen, dadurch oft eine Vergleichung der Gewichtsangaben einer Nation mit denen einer andern nothwendig. Nicht selten mangelt es an einer einfachen Beziehung zwischen den angenommenen Gewichtseinheiten und den Maasseinheiten, und es bieten sich dann die grössten Schwierigkeiten beim Sammeln und Vergleichen der gemachten Erfahrungen. Doch sucht man jetzt unter den cultivirten Völkern immer mehr den Gebrauch einer Gewichts- und Maasseinheit anzubahnen, ein einheitliches Maass- und Gewichtssystem einzuführen, das französische Metersystem, das in der That viele Vorzüge vor anderen Systemen besitzt.

Das französische Metersystem bietet das Maass für Länge, Fläche, für den hohlen und erfüllten Raum, zugleich für das Gewicht. Es gründet sich auf eine einzige Längeneinheit, die Länge des vierzigmillionsten Theils des Erdumfanges oder Meridians; diese heisst Meter (von *μέτρον*, Maass); sein Urmodell, von Platin gefertigt, ist von einer Commission unter Laplace's Präsidium geprüft und in dem Staatsarchiv zu Paris am 22. Juni 1799 niedergelegt worden. Durch decimale Division sich verkürzend, durch decimale Multiplication sich verlängernd, also mit 10, 100, 1000 u. s. w. dividirt oder multiplicirt, liefert das Meter alle Grade linearer Messung, also die Längenmaase. Wird das Meter aufs Quadrat erhoben, so giebt dieses Quadratmeter ebenfalls durch decimale Division und Multiplication alle Grade des Flächenmaasses. Wird das Quadratmeter zum Würfel erhoben, so giebt dieses Cubikmeter durch decimale Division und Multiplication alle Abstufungen des Hohl- und Körpermaasses. Und wird endlich das Cubikmeter mit einer Million dividirt, und dieser Milliontheil des Cubikmeters mit reinem Wasser von 4° (bei seiner grössesten Dichtigkeit) angefüllt, so ergiebt sich die metrische Einheit des Gewichtes: Das Gewicht eines Milliontheils eines Cubikmeters Wasser von 4° ist ein Gramm.

Einfache Bezeichnungen erleichtern den Gebrauch des Metersystems: Den Namen der Längen-, Flächen-, Raum- und Gewichts-Einheit werden bei decimaler Multiplication griechische, bei decimaler Division lateinische Zahlwörter vorgesetzt, also für 10, 100, 1000 Deka-, Hekto- und Kilo- resp. Deci-, Centi- und Milli-; das ganze Metersystem ist rasch aufzubauen:

Längenmaass.

Einheit 1 Meter.

Dekameter	= 10	Meter.	Decimeter	= 0·1	Meter.
Hektometer	= 100	„	Centimeter	= 0·01	„
Kilometer	= 1000	„	Millimeter	= 0·001	„

Flächenmaass.

Für die Messung kleinerer Flächen ist das Quadratmeter die Einheit, für die Messung grösserer Flächen aber das Quadratdekameter = 10 × 10 = 100 Quadratmeter, welches **Are** (von *area*, Fläche) genannt ist.

a. Einheit 1 Quadratmeter.

Quadratdekameter	= 100	Quadratmeter.
Quadrathektometer	= 10000	„
Quadratkilometer	= 1000000	„
Quadratdecimeter	= 0·01	Quadratmeter.
Quadratcentimeter	= 0·0001	„
Quadratmillimeter	= 0·000001	„

b. Einheit 1 Are, = 100 Quadratmeter.

Dekare	= 10	Are,	= 1000	Quadratmeter.
Hektare	= 100	„	= 10000	„
Kilare	= 1000	„	= 100000	„
Deciare	= 0·1	Are,	= 10	Quadratmeter.
Centiare	= 0·01	„	= 1	„
Milliare	= 0·001	„	= 0·1	„

Hohl- und Körpermaass.

Für die Messung kleiner Hohl- und Körperräume ist die Einheit das Cubikdecimeter = 0·001 Cubikmeter, welches **Liter** (von λιτρα, Benennung eines griechischen Maasses) genannt ist, für die Messung grosser Hohl- und Körpermaasse das Cubikmeter, welches **Stere** (von στερεός, fest, körperlich) heisst.

a. Einheit 1 Liter, = 1 Cubikdecimeter, = 1000 Cubikcentimeter.

Dekaliter	= 10	Liter.	Deciliter	= 0·1	Liter,	= 100	Cubikcentimeter.
Hektoliter	= 100	„	Centiliter	= 0·01	„	= 10	„
Kiloliter	= 1000	„	Milliliter	= 0·001	„	= 1	„

b. Einheit 1 Stere, = 1 Cubikmeter.

Dekastere	= 1000	Cubikmeter.	Decistere	= 0·001	Cubikmeter.
Hektostere	= 1000000	„	Centistere	= 0·000001	„
Kilostere	= 1000000000	„	Millistere	= 0·000000001	„

Gewichte.

Als Einheit gilt das im luftleeren Raum bestimmte Gewicht einer Menge von reinem Wasser, welche bei 4° den Raum eines Milliontel Cubikmeters, eines Milliliters oder eines Cubikcentimeters erfüllt und Gramm (von γραμμα, Benennung eines griechischen Gewichts) heisst.

Einheit 1 Gramm.

Dekagramm = 10 Gramm.
Hektogramm = 100 „
Kilogramm = 1000 „
Decigramm = 0·1 Gramm.
Centigramm = 0·01 „
Milligramm = 0·001 „

Für chemische und pharmaceutische Arbeiten, auch im Handel und in Gewerben kommen von diesen Maassen und Gewichten hauptsächlich Meter, Liter und Gramme in Betracht, ihre Bezeichnung erfolgt durch die Anfangsbuchstaben ihres Namens:

Meter = m

Dekameter = Dm
Hektometer = Hm
Kilometer = Km
Decimeter = dm
Centimeter = cm
Millimeter = mm

Quadratmeter = qm

Quadratdekameter = qDm
Quadrathektometer = qHm
Quadratkilometer = qKm
Quadratdecimeter = qdm
Quadratcentimeter = qcm
Quadratmillimeter = qmm

Cubikmeter = cbm

Cubikdekameter = cbDm
Cubikhektometer = cbHm
Cubikkilometer = cbKm
Cubikdecimeter = cbdm
Cubikcentimeter = cbcm
Cubikmillimeter = cbmm

Liter = l

Dekaliter = Dl
Hektoliter = Hl
Kiloliter = Kl
Deciliter = dl
Centiliter = cl
Milliliter = ml

Gramm = g

Dekagramm = Dg
Hektogramm = Hg
Kilogramm = Kg
Decigramm = dg
Centigramm = cg
Milligramm = mg

Specifisches Gewicht. Das Verhältniss des Gewichtes eines Körpers zu seinem Volumen wird als seine *Dichtigkeit* bezeichnet und die Zahl, welche angiebt, um wie viel mal grösser oder kleiner die Dichtigkeit eines Körpers ist, als die eines anderen, drückt das *specifische Gewicht* des Körpers aus.

Mit anderen Worten: Es drückt die Zahl das specifische Gewicht eines Körpers aus, welche angiebt, um wie viel er schwerer oder leichter ist als ein anderer bei gleichem Volumen. Solche Zahl kann also nur relativ sein; das specifische Gewicht eines Körpers muss auf das eines anderen Körpers als Einheit bezogen werden, und als solche Einheit gilt für feste und flüssige Körper das specifische Gewicht des Wassers, für Gase das der Luft. Allgemein findet man also das specifische Gewicht eines Körpers S, wenn man sein absolutes Gewicht P bei festen und flüssigen Körpern durch das absolute Gewicht eines gleichgrossen Volumens Wasser p, bei Gasen durch das absolute Gewicht eines gleichgrossen Volumens Luft l dividirt

$$S = \frac{P}{p} \text{ oder } S = \frac{P}{l}.$$

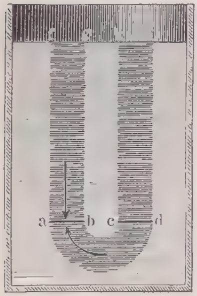
Das specifische Gewicht des Eisens ist 7·8 heisst also, 1 Vol. Eisen wiegt 7·8 mal so viel als ein gleichgrosses Volumen Wasser; das specifische Gewicht des Wasserstoffgases ist 0·0692 heisst 1 Vol. Wasserstoffgas wiegt 0·692 mal so viel, als ein gleichgrosses Volumen Luft; oder: die absoluten Gewichte gleicher Volume Eisen und Wasser verhalten sich wie 7·8 : 1, die absoluten Gewichte gleicher Volume Wasserstoffgas und Luft, wie 0·0692 : 1.

Bei Bestimmungen des specifischen Gewichtes der Körper kommt ihr absolutes Gewicht und ihr Volumen in Betracht, von denen letzteres sich mit Temperaturzunahme vergrössert, mit Temperaturabnahme verkleinert. Das specifische Gewicht der Körper ist darnach in hoher Temperatur geringer als in niederer; es müssen die specifischen Gewichte behufs einer Vergleichung stets auf gleiche Temperatur bezogen werden, die gewöhnlich die Durchschnittstemperatur 15°, bei genaueren Angaben 0° ist. Die für irgend eine andere Temperatur gefundenen specifischen Gewichte eines Körpers müssen dann für 0° berechnet werden, wozu sowohl seine eigene Ausdehnung beim Erwärmen, als die des Wassers resp. der Luft bekannt sein müssen. Bei Bestimmung der specifischen Gewichte von Gasen und Dämpfen kommt ausserdem noch ihre Volumänderung durch vermehrten oder verminderten Atmosphärendruck in Betracht; denn das Volumen der Gase ist bei höherem Barometerstande kleiner, mithin ihr specifisches Gewicht grösser, bei niedrigerem Barometerstande grösser, mithin ihr specifisches Gewicht kleiner. Gewöhnlich werden die specifischen Gewichte der Gase auf den Normalbarometerstand = 760 mm reducirt.

a. Bestimmung des specifischen Gewichtes fester Körper. Sie wird wohl selten in einer directen Bestimmung des Verhältnisses bestehen, in dem die absoluten Gewichte gleich grosser Volume von Wasser und dem zu untersuchenden festen Körper stehen, denn schwer lassen sich gleich grosse Körpervolume darstellen. Allein indirect wird doch das specifische Gewicht fester Körper durch Vergleich ihrer absoluten Gewichte mit dem eines gleich grossen Volumens Wasser ermittelt, indem man feststellt, wie viel Wasser ein fester Körper von bekanntem Gewicht aus einem ganz gefüllten und mit einem durchlöcherten Glasstöpsel verschlossenen Glase, Piknometer, verdrängt. Erst wird es mit Wasser gefüllt gewogen; dann wird das Gewicht des zu untersuchenden festen Körpers bestimmt und letzterer in das Glas geworfen, wobei genau so viel Wasser ausfliessen muss, als durch das Volumen des hineingeworfenen Körpers verdrängt wird; aus einer abermaligen Wägung ergiebt sich die Menge des ausgeflossenen Wassers, deren Volumen dem Volumen des zu untersuchenden Körpers gleich ist. Wägt z. B. das Glas mit Wasser 12·82 g, ein Metallstückchen 5·84 g, das Glas mit Wasser und Metallstückchen 17·84 g, so ist das Gewicht des durch das Metallstückchen verdrängten Volumens Wasser 12·82 + 5·84 ÷ 17·84 = 0·82 g, folglich das specifische Gewicht des Metallstückchens $\frac{5{\cdot}84}{0{\cdot}82} = 7{\cdot}12$.

Andere Bestimmungen des specifischen Gewichtes fester Körper, bei denen auch indirect ihr Gewicht mit dem eines gleichgrossen Volumens Wasser verglichen wird, gründen sich auf hydrostatische Gesetze, namentlich auf das Archimedische Princip.

Fig. 56.



Eine im Gleichgewicht befindliche horizontale Schicht Wasser hält von oben und unten her einen vollkommen gleichen Druck aus. Auf die Wasserschicht *ab* Fig. 56 drückt von oben her die Wassersäule *abfg*, von unten her drücken gleich stark die benachbarten Wassersäulen. Wäre die Wassersäule *abfg* ein fester Körper, so hätte dieser an seiner Fläche *ab* einen nach oben gerichteten Druck auszuhalten, der dem Gewicht der Wassersäule *abfg* gleich wäre. Dieser Druck, welcher gegen die untere Fläche eines jeden in eine Flüssigkeit eingetauchten Körpers wirkt, heisst Auftrieb.

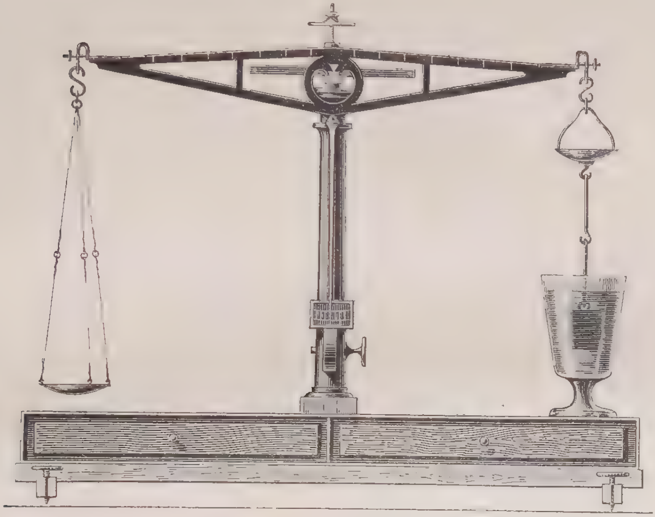
Nach dem Archimedischen Princip verliert nun in Folge des Auftriebes ein in eine Flüssigkeit eintauchender Körper gerade so viel von seinem Gewicht, als die von ihm verdrängte Flüssigkeit wiegt; oder taucht ein Körper in eine Flüssigkeit ein, so wird ein Theil seines Gewichts von der Flüssigkeit getragen, welcher dem Gewicht der verdrängten Flüssigkeit gleich ist.

Ist das Gewicht eines Körpers geringer als das Gewicht der von ihm verdrängten Flüssigkeit, so steigt er in Folge überwiegenden Auftriebes in die Höhe, ragt aus der Flüssigkeit hervor, er schwimmt. Ist das Gewicht eines Körpers grösser als das Gewicht der von ihm verdrängten Flüssigkeit, so wird er in Folge mangelnden Auftriebes untersinken. Ist aber das Gewicht des Körpers gleich dem Gewicht der von ihm verdrängten Flüssigkeit, so wird er nicht schwimmen, nicht untersinken, sondern schweben.

Hiernach kann das specifische Gewicht fester Körper bestimmt werden, indem ihr absolutes Gewicht und ihr Gewichtsverlust beim Eintauchen in Wasser ermittelt wird. Das geschieht mittelst der hydrostatischen Wage, Fig. 57. Sie ist eine gewöhnliche Wage, welche statt der einen Wagschale eine andere kürzere, unten mit einem Häkchen versehene Schale hat; an dieses Häkchen wird der zu untersuchende Körper mittelst eines feinen Fädchens angehängt und zuerst durch Auflegen von Gewichten auf die längere Wagschale für sich gewogen; darauf wird er in Wasser eingetaucht, und was er dabei an Gewicht einbüsst durch Auflegen von Gewichten auf die kürzere Wagschale bis zum Gleichgewicht der Wage ermittelt. Bei Division seines absoluten Gewichtes durch diesen Gewichtsverlust erhält man sein specifisches Gewicht: Ein Stück Blei wiegt 23·62 g, in Wasser eingetaucht nur 21·54 g; sein Gewichtsverlust beträgt also 2·08 g und sein specifisches Gewicht ist $\frac{23{\cdot}62}{2{\cdot}08} = 11{\cdot}35$.

Wenn an dem Häkchen der hydrostatischen Wage statt eines zwei verschiedene Körper hängen, so ist natürlich ihr Gewicht die Summe ihrer beiden Gewichte, ihr gemeinschaftlicher Gewichtsverlust in Wasser die Summe der Gewichtsverluste, welche sie einzeln erleiden würden. Aus der Bestimmung dieses gemeinsamen Gewichtsverlustes kann, wenn der Gewichtsverlust des einen Körpers in Wasser bekannt ist, auf den des anderen, und so auch auf das specifische Gewicht des letzteren geschlossen werden.

Fig. 57.



Darauf beruht die Bestimmung des specifischen Gewichtes von Körpern, die leichter als Wasser sind, sonach allein nicht ganz in Wasser eingetaucht werden können. Sie werden zusammen mit einem schweren Körper in Wasser eingetaucht gewogen; z. B. um das specifische Gewicht von Wachs zu bestimmen wird es mit einem Stück Messing zusammen gewogen:

Messing wiegt 5·21 g, in Wasser eingetaucht 4·63 g; Gewichtsverl. 0·58 g
Messing u. Wachs wiegen 11·24 g, „ „ „ 4·50 g; „ 6·74 g

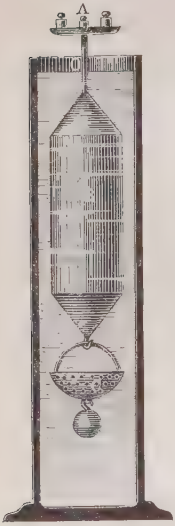
Demnach ist das absolute Gewicht des Wachses 11·24 ÷ 5·21 = 6·03 g, der Gewichtsverlust bei seinem Eintauchen in Wasser 6·74 ÷ 0·58 = 6·16 g, und sein specifisches Gewicht $\frac{6{\cdot}03}{6{\cdot}16} = 0{\cdot}977$.

In ähnlicher Weise verfährt man bei Bestimmung des specifischen Gewichtes pulverförmiger Körper, indem man sie in einen kleinen Metalleimer bringt und sie mit diesem in Wasser eingetaucht wiegt.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes fester in Wasser löslicher Körper werden sie in einer sie nicht lösenden Flüssigkeit von bekanntem specifischen Gewicht, z. B. in Weingeist, Terpentinöl eingetaucht gewogen. Man multiplicirt dann das specifische Gewicht der Flüssigkeit, in der der Körper gewogen war, mit dem nach dieser Wägung ihm zukommenden specifischen Gewichte: Wenn sich z. B. das specifische Gewicht eines in Wasser löslichen Salzes zu 3·33 nach seiner Wägung in Weingeist von 0·796 specifischen Gewichts berechnet, so ist sein wahres specifisches Gewicht 0·796 × 3·33 = 2·65.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes fester Körper lässt sich auch Nicholson's Aräometer anwenden, Fig. 58. Es besteht aus einem hohlen Körper B von Messingblech an dem unten ein Sieb C, oben ein Stäbchen mit Teller A angebracht ist; in Wasser eingetaucht schwimmt das Instrument bei der tiefen Lage seines Schwerpunktes aufrecht, ausserdem ist es so eingerichtet, dass der obere Theil des Körpers B noch aus dem Wasser ragt. Man legt erst den zu untersuchenden Körper, z. B. ein Mineral, auf den Teller, dann dazu so viele Gewichte, bis das Instrument zu dem Punkte O einsinkt, der mit einem Feilstrich am Stäbchen markirt ist. Darauf nimmt man das Mineral weg, legt statt dessen Gewichte auf, bis das Instrument wieder bis O einsinkt und erfährt dadurch das absolute Gewicht des Minerals n. Nun werden die für das Mineral aufgelegten Gewichte wieder entfernt, dafür aber wird das Mineral in das Sieb gelegt. Das Instrument sinkt nun nicht wieder bis O ein, weil das im Sieb befindliche, also in Wasser eingetauchte Mineral an Gewicht verloren hat; die Grösse dieses Gewichtsverlustes ist gleich dem Gewicht, was auf den Teller gelegt werden muss, um das Instrument bis O einsinken zu machen: es ist das Gewicht eines dem Volumen des Minerals gleichkommenden Volumens Wasser m. Das specifische Gewicht des Minerals ist $\frac{n}{m}$.

Fig. 58.



Bei allen Bestimmungen der specifischen Gewichte fester Körper ist darauf zu sehen, dass der in Wasser eintauchende Körper mit Wasser vollständig benetzt ist, keine Luft an seiner Oberfläche festhält, oder in seine Poren einschliesst; er muss daher vor der Untersuchung wenigstens längere Zeit in Wasser liegen, besser mit Wasser wo möglich im luftverdünnten Raum ausgekocht werden.

b) Bestimmung des specifischen Gewichtes flüssiger Körper. Sie wird erstens durch directe Ermittlung und Vergleichung der absoluten Gewichte gleicher Volume der zu untersuchenden Flüssigkeiten und des Wassers ausgeführt, zweitens durch Bestimmung und Vergleichung der Gewichtsverluste, die ein und derselbe Körper beim Wägen in Wasser und in der zu untersuchenden Flüssigkeit erleidet, denn diese Gewichtsverluste drücken die Gewichte gleicher Volume dieser Flüssigkeiten aus und stehen zu einander im Verhältniss ihrer specifischen Gewichte; drittens durch Feststellung und Vergleichung der Punkte, bis zu welchen ein Körper von gleichbleibendem absoluten Gewicht und Volumen in die zu untersuchende Flüssigkeit und in Wasser eintaucht; das Volumen Flüssigkeit, welches dem Volumen des eintauchenden Theils eines Körpers gleich ist, wiegt so viel wie der ganze eintauchende Körper, oder bei gleichem Gewicht zweier Flüssigkeitsmassen verhalten sich ihre Volume umgekehrt wie die specifischen Gewichte.

Nach ersterer Methode wird ein kleines Gläschen mit engem, oder doch an einer Stelle eingeschnürtem Hals und einem am Halse markirten Strich erst leer gewogen, dann mit Wasser bis zum Strich gefüllt wieder gewogen. Darauf wird es geleert, sorgfältig ausgetrocknet, und bis an den Strich im Halse mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt wieder gewogen. Durch Division mit dem Gewicht des Wassers in das der Flüssigkeit erhält man als Quotient das specifische Gewicht der Flüssigkeit. Z. B. das Gläschen wiegt leer 8·40 g, mit Wasser bis zum Strich im Halse gefüllt 13·82 g, mit der zu untersuchenden Flüssigkeit ebenso weit gefüllt 16·12 g. Das Gläschen fasst also 13·82 ÷ 8·40 = 5·42 g Wasser, ferner 16·12 ÷ 8·40 = 7·72 g Flüssigkeit, woraus sich ihr specifisches Gewicht berechnet zu $\frac{7{\cdot}72}{5{\cdot}42} = 1{\cdot}42$.

Wie schon erwähnt müssen solche Bestimmungen mit Flüssigkeiten von bestimmten und gleichen Temperaturen ausgeführt werden, da in Folge der Ausdehnung bei höheren Temperaturen ihre Volume verschiedenes Gewicht bei verschiedenen Temperaturen haben. Es ist nun den meisten Anforderungen genügt, wenn diese Temperatur die gewöhnliche Durchschnittstemperatur

15° ist, also die Gewichte gleicher Volume Wasser und Flüssigkeiten bei dieser Temperatur mit einander verglichen werden. Auch die Pharmacopoea Germanica bezieht ihre Angaben über specifische Gewichte auf diese Temperatur. Nur bei absolut genauen Bestimmungen müssen die bei gewöhnlicher Temperatur bestimmten Gewichte auf 0° und den luftleeren Raum bezogen werden, was natürlich nur mit Kenntniss der Ausdehnung des Wassers und der betreffenden Flüssigkeit geschehen kann.

Statt eines gewöhnlichen enghalsigen Gläschens wendet man zu Bestimmungen des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten auch Gläschen an, die mit durchbohrtem Glasstöpsel verschliessbar sind, oder deren abgeschliffener kurzer und weiter Hals mit einer geschliffenen Glasplatte verschlossen werden kann. Ihr Gehalt an Wasser von 15° ist bekannt; sie werden mit der Flüssigkeit ganz gefüllt, von aussen sorgfältig abgetrocknet und gewogen. Man benutzt auch Gläschen, die bei bestimmter Temperatur von 1, 10, 100 oder 1000 Gewichtseinheiten, z. B. von 10 g Wasser gefüllt werden. Ohne besondere Rechnung wird das specifische Gewicht einer anderen Flüssigkeit aus den Gewichtseinheiten gefunden, welche das Gläschen bei gleicher Temperatur fasst. Wenn ein 10 g Wasser fassendes Glas 18·34 g Schwefelsäure fasst, so ist das specifische Gewicht der letzteren

$$\frac{18{\cdot}34}{10} = 1{\cdot}834.$$

Nach der zweiten Methode können specifische Gewichte von Flüssigkeiten, namentlich wenn nur geringe Mengen derselben zu Gebote stehen, mittelst einer Mohr'schen Wage bestimmt werden, Fig. 59. Sie ist eine gewöhnliche Wage mit etwa 25 cm langem Wagebalken; an der einen Seite desselben hängt eine leichte Schale, an der andern an feinem Platindraht ein oben zugeschmolzenes Senkgläschen, Fig. 60, das mit Quecksilber oder Schroten so weit gefüllt und dadurch so schwer gemacht ist, dass es in einer Flüssigkeit von 2 specifischen Gewichts noch untersinkt. Der Arm des Wagebalkens, an dem das Senkgläschen hängt, ist von der mittleren Schneide seiner Axe bis zur Schärfe der Schneide, an welcher das Senkgläschen aufgehängt ist, in 10 gleiche Theile getheilt, oberhalb jeden Theilstrichs etwas eingefeilt. Dazu gehören dreierlei Häkchen von Messingdraht. Man bringt die Wage durch Zulegen von Gewichten in die Wagschale ins Gleichgewicht, lässt dann das Senkgläschen in Wasser von be-

MAY 14 1917

stimmter Temperatur, gewöhnlich 15° eintauchen, wobei es an Gewicht verliert und ersetzt diesen Verlust durch ein Messinghäkchen, das oben an dem Aufhängepunkt des Senkgläschens angehängt wird. Dieses Häkchen hat genau das absolute Gewicht des vom Senkgläschen verdrängten Volumens Wasser, es ist ein Einheitshäkchen. Dann sind noch ein solches Häkchen von gleichem Gewicht, eins von $^1/_{10}$, und eins von $^1/_{100}$ seines Gewichts erforderlich.

Fig. 59.

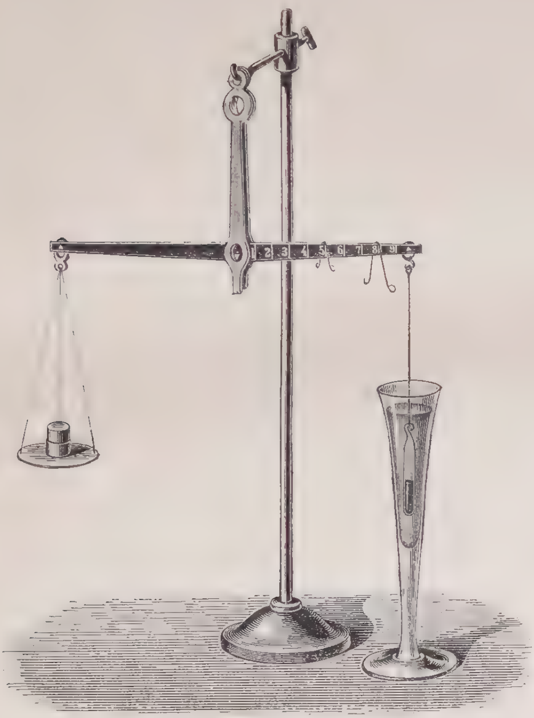
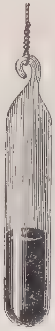


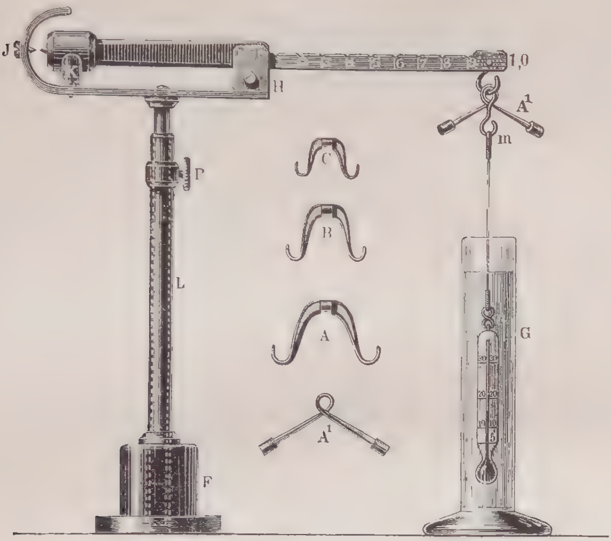
Fig. 60.



Beim Gebrauch der Wage füllt man ein Glas mit der zu untersuchenden Flüssigkeit von 15° nicht ganz voll, lässt das Senkgläschen in dieselbe ganz eintauchen und schiebt das Einheitshäkchen auf dem Wagebalken fort, bis die Wage im Gleichgewicht ist. Ist das specifische Gewicht der Flüssigkeit kleiner als das des Wassers, so wird das eintreten. Befindet sich das Einheitshäkchen gerade auf einen Theilstrich, so drückt die Zahl dieses Theilstriches das specifische Gewicht der Flüssigkeit in Zehnteln aus: Hängt z. B. das Einheitshäkchen bei Gleichgewicht der Wage auf dem Theilstrich 8, so ist das specifische Gewicht der Flüssigkeit 0·8. Befindet sich aber das Einheitshäkchen zwischen zwei Theilstrichen, so hängt man es auf den zunächst kleineren Theilstrich und bringt die Wage mit dem Zehntelhäkchen ins Gleichgewicht. Die Zahl des Theilstriches, auf dem letzteres hängt drückt das specifische Gewicht der Flüssigkeit in Hunderteln aus. Hängt bei Gleichgewicht der Wage das Einheitshäkchen auf Theilstrich 8, das Zehntelhäkchen auf Theilstrich 5, so ist das specifische Gewicht der Flüssigkeit 0·85. Befindet sich aber auch das Zehntelhäkchen zwischen zwei Theilstrichen, so hängt man es auf den zunächst kleineren Theilstrich und bringt die Wage mit dem Hundertelhäkchen ins Gleichgewicht. Die Zahl des Theilstriches, auf dem Letzteres hängt, drückt das specifische Gewicht der Flüssigkeit in Tausendteln aus: Hängt bei Gleichgewicht der Wage das Einheitshäkchen auf Theilstrich 7, das Zehntelhäkchen auf Theilstrich 3, und ist daran noch das Hundertelhäkchen gehängt, so ist das specifische Gewicht der Flüssigkeit 0·733. Ist das specifische Gewicht der Flüssigkeit grösser als das des Wassers, so hängt man ein Einheitshäkchen auf Theilstrich 10 an den Aufhängepunkt des Senkgläschens, ein zweites auf den Wagebalken, und stellt dann mit ihm, mit Zehntel- und Hundertelhäkchen das Gleichgewicht der Wage her. Das erste Einheitshäkchen drückt das specifische Gewicht der Flüssigkeit in ganzen Zahlen aus, das zweite in Zehnteln u. s. w.: Hängt bei Gleichgewicht der Wage ein Einheitshäkchen am Aufhängepunkt des Senkgläschens, ein anderes auf Theilstrich 8, das Zehntelhäkchen auf Theilstrich 4, und das Hundertelhäkchen auf Theilstrich 7, so ist das specifische Gewicht der Flüssigkeit 1·847. Die Wägungen lassen sich rasch und genau ausführen, die specifischen Gewichte werden ohne alle Berechnung direct abgelesen.

Sehr brauchbar zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Tincturen, Soolen, Mineralwässern ist eine von G. Westphal in Celle gefertigte, in seinem Preisverzeichniss mit Nr. 16 bezeichnete Wage, deren Construction aus Fig. 61 zu ersehen ist. Sie ist eine modificirte Mohr'sche Wage, besteht aus einem mittelst Leitungsstange *L* und Pressschraube *P* auf- und abzuschiebendem Stativ *F*, in dessen Lager *H* ein in 10 gleiche Theile eingekerbter Balken liegt; dazu gehören ein Senkkörper von Glas mit Thermometer und die Gewichte. Am Stativ befindet sich ein Fangkolben *K*, der den in ein mit Spitze versehenes Balancirungsgewicht auslaufenden Balken vor Aushebung

Fig. 61.



aus dem Lager schützt, ausserdem ist daran eine Spitze *J*, die als Nullpunkt für die Einstellung des Balkens beim Wägen dient. Der Senkkörper ist von 80 mm Länge und 10 mm Durchmesser mit Scale von + 5—30° versehen, ist an einer Oese *n* mittelst Platindrahts an den Wagebalken zu hängen; die Gewichte *A* und *A*¹ sind gleich dem Gewicht des vom Senkkörper verdrängten Volumen reinen Wassers von 15°. Das Gewicht *A*¹ ist zu einer Oese zusammengebogen und wird nur bei Bestimmung des specifischen Gewichts schwererer Flüssigkeiten als Wasser in den Haken der Balkenendachse zum Senkkörper gehängt; man hat dann spec. Gewicht = 1·0. Die anderen drei Gewichte sind als Reiter gebogen und oben scharf gefeilt, damit sie in den Kerben des Wagebalkens hängen können; ihre beiden Enden sind als Haken gebogen, damit sie sich an einander hängen lassen, wenn dieselbe Stelle der Decimaltheilung am Balken wiederkehrt. Der Reiter *B* wiegt $^1/_{10}$, der Reiter *C* $^1/_{100}$ von *A*. *A* oder *A*¹ vermag also das durch Eintauchen des Senkkörpers in reines Wasser von + 15° gestörte Gleichgewicht wiederherzustellen, wie das in Fig. 61 dargestellt ist. In eine der Kerben gehängt, wird *A* so viel Zehntel seines Gewichtes anzeigen, wie die Ziffer der Kerbe zeigt, ebenso Reiter *B* so viel Hundertel und *C* so viel Tausendtel.

Zum Gebrauch stellt man die Wage auf einen horizontalen Tisch, hängt den Senkkörper mit seinem Platinaufhängegliede in den Haken der Balkenendachse, der Balken ist im Gleichgewicht. Dieses wird aufgehoben, sobald der Senkkörper in Wasser von + 15° taucht, aber wieder hergestellt, wenn das Gewicht A^1 in den Haken des Balkens gehängt wird, dann ist das spec. Gewicht = 1·0. Hat man eine schwerere Flüssigkeit als Wasser, so benutzt man ausser A^1 zur Herstellung des Gleichgewichts noch die Reitergewichte *A B C* und verhängt sie nach Bedarf in den Kerben des Balkens, bis die Ausgleichung gelingt, Fig. 62 u. 63. Hat man eine leichtere Flüssigkeit als Wasser, so entfernt man das Gewicht A^1 vom Haken des Balkens und stellt das Gleichgewicht nur durch Aufhängung der Reiter *A B C* in die geeigneten Kerben her, Fig. 64, 65 und 66.

Fig. 62.

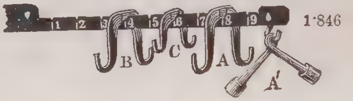


Fig. 63.

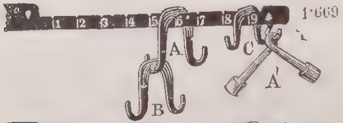


Fig. 64.

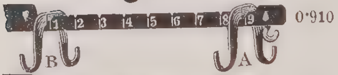


Fig. 65.

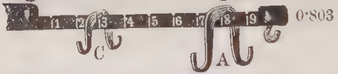
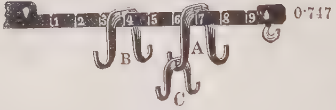


Fig. 66.

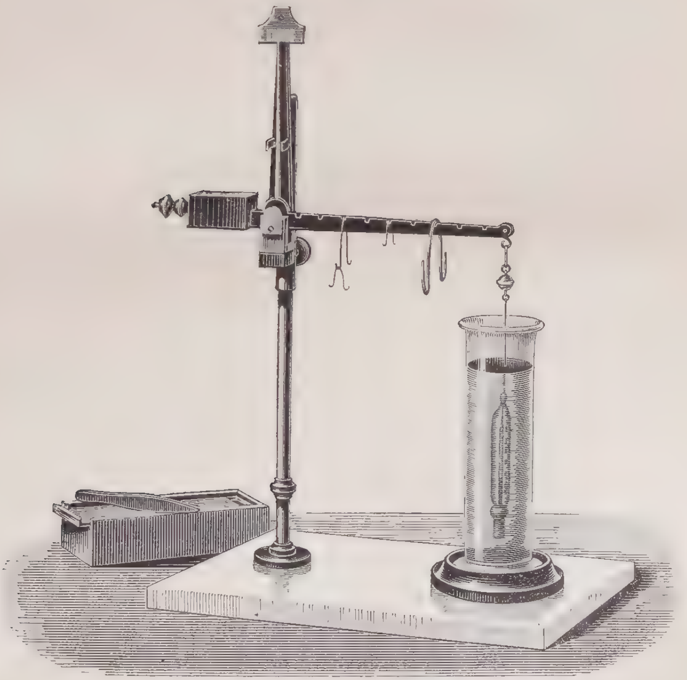


Für sehr genaue Bestimmungen ist es nöthig, den Senkkörper stets gleich tief in die zu prüfende Flüssigkeit eintauchen zu lassen, da sonst ein Unterschied in der Einsenkungstiefe von Einfluss auf das Resultat der Bestimmung ist. Bei der Westphal'schen Wage sind die dazu gehörigen Gewichte so justirt, dass nicht allein die Drahtdrehung über dem Senkkörper, sondern auch noch ein dieser Drehung gleich langes Stück einfachen Platindrahtes sich in dem Wasser befinden muss; so tief muss der Senkkörper jedesmal in die zu prüfenden Flüssigkeiten eintauchen.

Eine von L. Reimann in Berlin gebaute einschenklige Wage zur Bestimmung der specifischen Gewichte von Flüssigkeiten hat statt in der Verlängerung des Wagebalkens liegende Einspielungsspitzen eine gegen eine Scale spielende Zunge, Fig. 67. Dazu gehört ein Senkkörper, der 10 g wiegt und beim Eintauchen in Wasser von + 15° ein Volumen desselben verdrängt, welches

5 g wiegt. Ein dazu gehöriges Einheitshäkchen (das grösseste auf dem Wagebalken) wiegt 5 g, die übrigen Häkchen wiegen nach ihrer Grösse 0·5, 0·05, 0·005 g; ausser diesen ist noch ein Häkchen von 10 g beigegeben. Die Wage ist im Gleichgewicht, wenn der Senkkörper in der Luft am Wagebalken hängt, oder das 10 g wiegende Häkchen. Taucht der Senkkörper in Wasser von 15°, so muss zur Herstellung des Gleichgewichts der Wage das 5 g wiegende Einheitshäkchen mit an die Endaxe des Wagebalkens gehängt werden, das spec. Gew. des Wassers = 1. Taucht der Senkkörper in eine specifisch schwerere Flüssigkeit als Wasser, so muss zur Herstellung des Gleichgewichts das 5 g wiegende Einheitshäkchen an die Endaxe des Balkens gehängt, die übrigen Häkchen müssen ihrer Grösse nach auf dem Balken vertheilt werden; hängt darnach das 0·5 g wiegende Häkchen in Kerbe 8, das 0·05 g wiegende in Kerbe 3 und das 0·005 g wiegende in Kerbe 4, so ist das spec. Gewicht der Flüssigkeit 1·834. Taucht der Senkkörper in eine specifisch leichtere Flüssigkeit als Wasser,

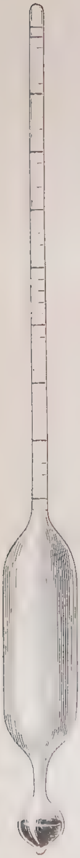
Fig. 67.



so muss das 5 g wiegende Einheitshäkchen an der Endaxe des Balkens fehlen, es muss wie die übrigen Häkchen der Grösse nach auf den Wagebalken gehängt werden zur Herstellung des Gleichgewichts; wie in Fig. 67 angegeben, hat die geprüfte Flüssigkeit das specifische Gewicht 0·7353.

Nach der dritten Methode wird die Bestimmung specifischer Gewichte von Flüssigkeiten mit Aräometern ausgeführt. Ein Aräometer, Fig. 68, besteht aus einer zugeschmolzenen, oben engen, unten weiteren und in einer Kugel endigenden Glasröhre; innen in ihrem engeren Theil ist eine Scale angebracht, in ihrer Kugel Quecksilber enthalten, um den Schwerpunkt des Instrumentes so tief zu legen, dass es in einer Flüssigkeit aufrecht schwimmt. Von unveränderlichem Gewicht sinkt das Aräometer in Flüssigkeiten von verschiedenen specifischen Gewichten ungleich tief ein, nämlich stets so tief, bis das durch seinen eingesenkten Theil verdrängte Volumen Flüssigkeit soviel wie es selbst wiegt. Sinkt es in Wasser bis zu einem bestimmten Punkt ein, so sinkt es in einer specifisch leichteren Flüssigkeit bis zu einem darüber liegenden Punkt ein, weil ein grösseres Volumen derselben erst so viel wiegt wie das Aräometer. Umgekehrt sinkt es in einer specifisch schwereren Flüssigkeit bis zu einem darunter liegenden Punkte ein, weil ein kleineres Volumen derselben schon soviel wiegt wie das Aräometer. Ist demnach die Scale des Instrumentes zweckmässig eingerichtet, so lässt sich das specifische Gewicht mit demselben leicht ermitteln. Doch muss dabei stets die Temperatur der Flüssigkeit berücksichtigt werden, das Instrument macht nur für eine bestimmte Temperatur richtige Angaben, weil eben das Volumen der Flüssigkeiten nicht bei allen Temperaturen gleich ist.

Fig. 68.



Die Aräometer haben theils rationelle, theils empirische Scalen; die ersteren, mit Scalen von Gay-Lussac versehen, sind zum Gebrauch am zweckmässigsten. Der Punkt, bis zu dem das Instrument in Wasser (gewöhnlich von 15°) eintaucht, ist mit 100 bezeichnet, Fig. 69 und 70. Von diesem Punkt ausgehend sind an der Scale im Rohr weitere Theilstriche so angebracht, dass das von zwei Theilstrichen eingeschlossene Volumen eines Röhrenstückes $^1/_{100}$ vom im Wasser eingesunkenen Volumen des ganzen Aräometers ist. Von 100 an werden die Theilstriche nach oben zugezählt, nach unten abgezogen und von 10 zu 10 mit Zahlen bezeichnet. Mit solchem Aräometer, **Volumeter**, findet man das specifische Gewicht einer Flüssigkeit durch Division von 100 durch die Zahl des Theilstriches, bis zu welchem das Aräometer eintauchte. Sinkt z. B. das Aräometer in eine Flüssigkeit bis Theilstrich 75, so wiegen 75 Vol. derselben so viel wie 100 Vol. Wasser und ihr specifisches Gewicht ist $\frac{100}{75} = 1{\cdot}33$. Sinkt es bis Theilstrich 122 ein, so wiegen 122 Volumen der Flüssigkeit so viel wie 100 Vol. Wasser und ihr specifisches Gewicht ist $\frac{100}{122} = 0{\cdot}819$. Statt der einfachen Zahlen finden sich aber auf den Scalen auch gleich die specifischen Gewichte selbst angegeben, **Densimeter**. Es ist an ihnen der Punkt, bis zu welchem das Aräometer in Wasser eintauchte mit 1·00 bezeichnet; das Volumen des Röhrenstückchens, welches zwischen je zwei Theilstrichen liegt, entspricht 0·01 von dem im Wasser eingetauchten Volumen; von 1·00 an sind die Theilstriche nach oben abgezogen, nach unten zugezählt. Mithin sind an ihnen die specifischen Gewichte gleich direct abzulesen.

Fig. 69.

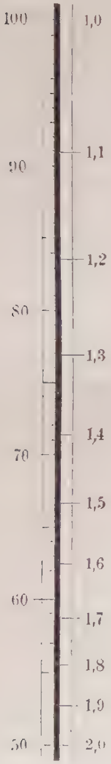
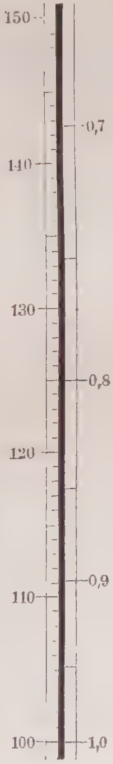


Fig. 70.



Je länger die Theilstriche einer Scale aus einander gerückt sind, um so empfindlicher ist das Aräometer; aber um es nicht zu lang für den Gebrauch zu bekommen, hat man gewöhnlich besondere Aräometer für je specifische Gewichte von 0·700—1·000, von 1·000—1·400 und von 1·400—2·000.

Aräometer mit empirischer Scale finden in der Technik zuweilen Verwendung, namentlich solche mit Scale von Baumé. Für leichtere Flüssigkeiten als Wasser ist in derselben mit 0 der Punkt bezeichnet, bis zu dem das Aräometer in eine 10procentige Kochsalzlösung einsinkt, mit 10 der Punkt, bis zu dem es in Wasser eintaucht; der Raum zwischen beiden Punkten ist in 10 gleiche Theile oder Grade eingetheilt, und solche Theilung noch über 10 hinaus nach oben um 50 Grade fortgeführt. Für schwerere Flüssigkeiten als Wasser ist dagegen in der Scale der Wasserpunkt mit 0, dann der Punkt mit 15 bezeichnet, bis zu dem das Aräometer in eine 15procentige Kochsalzlösung einsinkt; der Raum zwischen beiden Punkten ist in 15 Grade getheilt und solche Theilung nach unten fortgesetzt.

Das Verhältniss der Grade Baumé zu den specifischen Gewichten ist folgendes:

Für leichtere Flüssigkeiten als Wasser:

10°	B.	=	1·000	spec.	Gew.
15	„	=	0·965	„	„
20	„	=	0·933	„	„
25	„	=	0·903	„	„
30	„	=	0·875	„	„
35	„	=	0·849	„	„
40	„	=	0·824	„	„
45	„	=	0·800	„	„
50	„	=	0·778	„	„
55	„	=	0·756	„	„
60	„	=	0·735	„	„

Für schwerere Flüssigkeiten als Wasser:

0°	B.	=	1·000	spec.	Gew.
5	„	=	1·037	„	„
10	„	=	1·077	„	„
15	„	=	1·120	„	„
20	„	=	1·167	„	„
25	„	=	1·217	„	„
30	„	=	1·273	„	„
35	„	=	1·333	„	„
40	„	=	1·400	„	„
45	„	=	1·473	„	„
50	„	=	1·555	„	„
55	„	=	1·647	„	„
60	„	=	1·750	„	„
65	„	=	1·867	„	„
70	„	=	2·000	„	„

Bei einer Bestimmung der specifischen Gewichte von Flüssigkeiten soll oft ihr Concentrationsgrad, ihr Mischungsverhältniss, ihr Procentgehalt an gelösten Stoffen ermittelt werden. In der Regel stehen diese mit den direct zu bestimmenden specifischen Gewichten in naher und bestimmter Beziehung, lassen sich daher aus den gefundenen specifischen Gewichten herleiten. Bequemer aber ist es für solche Flüssigkeiten, deren Concentration, oder deren Gehalt an bestimmten Stoffen durch Bestimmung des specifischen Gewichtes zu ermitteln ist, besondere Aräometer anzuwenden, auf deren Scale statt der specifischen Gewichte gleich

Concentrationsgrad oder Procentgehalt angegeben ist. Solche Aräometer sind zur Bestimmung des Alkoholgehaltes im Gebrauch, heissen Alkoholometer (s. Weingeist).

c. Bestimmung des specifischen Gewichtes von Gasen und Dämpfen. Sie wird bei Gasen, die bei gewöhnlicher Temperatur ihren Aggregatzustand nicht ändern, durch Bestimmung und Vergleichung der absoluten Gewichte gleicher Volume Luft und Gas ausgeführt. Aber da auf das Volumen der Gase Temperatur und Druck von bedeutendem Einfluss sind, so ist auch ihr specifisches Gewicht bei verschiedener Temperatur und ungleichem Barometerstande verschieden; es muss namentlich zur Vergleichung mit den specifischen Gewichten anderer Gase stets auf eine bestimmte Temperatur und einen bestimmten Druck reducirt werden, d. h. auf 0° und 760 mm Barometerstand.

Ein Ballon, der mit Messingfassung und Hahn versehen ist und 8—10 l Wasser zu fassen vermag, wird erst mit trockner Luft gefüllt gewogen, darauf mit Hülfe einer Luftpumpe luftleer gemacht wieder gewogen; dann wird er mit dem zu untersuchenden, vollständig trocknen Gase gefüllt abermals gewogen, zuletzt wird durch Anfüllen mit Wasser und Messen des wieder ausfliessenden Wassers seine Capacität ermittelt. Bei jeder Wägung sind Temperatur des Gases und der auf ihn wirkende Druck zu beachten. Dann werden die beobachteten Volume der Luft und des Gases auf 0° und 760 mm Barometerstand reducirt und durch Division des gefundenen Gewichts eines Volumens Luft in das eines gleichen Volumens Gas das specifische Gewicht des letzteren erhalten, z. B. das specifische Gewicht des Wasserstoffs:

Ballon wiegt mit Luft bei 20° und 748 mm Barometerstand = 173·489 g;
„ „ luftleer = 161·782 g;
„ „ mit Wasserstoffgas bei 19° und 615 mm Druck = 162·451 g;
„ fässt 9873·5 cbcm Wasser.

Die Reduction der Gasvolume auf 0° und 760 mm Druck geschieht nach den S. 27 angegebenen Gleichungen:

$$9873{\cdot}5 \cdot \frac{748}{760} \cdot \frac{273}{293} = 9054{\cdot}2$$

$$9873{\cdot}5 \cdot \frac{615}{760} \cdot \frac{273}{292} = 7470{\cdot}0$$

Also:

9054·2 cbcm Luft wiegen 173·489 ÷ 161·782 = 11·707 g,
7470·0 „ Wasserstoffgas „ 162·451 ÷ 161·782 = 0·669 „

Wenn aber 9054·2 cbcm Luft 11·707 g wiegen, so wiegt 1 cbcm Luft 0·0012932 g; und wenn 7470·0 cbcm Wasserstoffgas 0·669 g wiegen, so wiegt 1 cbcm Wasserstoffgas 0·0000896 g. Das spec. Gewicht des Wasserstoffgases ist demnach $\frac{0{\cdot}0000896}{0{\cdot}0012932} = 0{\cdot}0693$.

Die Bestimmungen der specifischen Gewichte von Gasen oder Dämpfen unzersetzt siedender Flüssigkeiten, die in erhöhter Temperatur ihre Zusammensetzung nicht ändern, die Dampfdichtebestimmungen, sind gleichfalls Bestimmungen und Vergleiche der absoluten Gewichte gleicher auf 0° und 760 mm Barometerstand reducirter Volume von Luft und Gas oder Dampf. Man verfährt dabei nach drei Methoden. Nach der Methode von Dumas wird das Gewicht einer Menge Dampf ermittelt, welche bei bekannter Temperatur und bekanntem Druck einen Raum von bekannter Grösse erfüllt; nach Gay-Lussac's Methode wird dagegen der Raum gemessen, den eine bekannte Gewichtsmenge Dampf bei bekannter Temperatur und bekanntem Druck einnimmt; endlich die Methode von Hofmann ist im Allgemeinen principiell die Gay-Lussac'sche Methode, wird nur mit einfacherem Apparat anders ausgeführt.

Methode von Dumas. Ein leichter Glasballon von 200 bis 400 cbcm Rauminhalt, dessen Hals in eine ziemlich enge, am Ende mit einer feinen offenen Spitze versehene und stumpfwinklig gebogene Röhre ausgezogen ist, Fig. 71, wird mit trockner Luft von bestimmter Temperatur und bei bestimmtem Barometerstand gewogen. Dann wird er schwach erwärmt mit seiner Spitze in die Flüssigkeit getaucht, deren Dampf untersucht werden soll, damit bei seinem Abkühlen etwa 5—10 g Flüssigkeit in den Ballon treten. So wird er nun zugleich mit einem Thermometer mittelst eines Halters, Fig. 72, in eine Schale mit Oel eingetaucht, so dass nur ein kurzes Ende seiner Röhre herausragt, Fig. 73; das Oel aber wird mindestens 40° über den Siedepunkt der Flüssigkeit erhitzt, bis der entwickelte Dampf

Fig. 71.

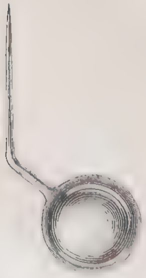
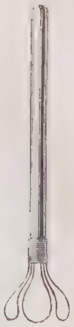
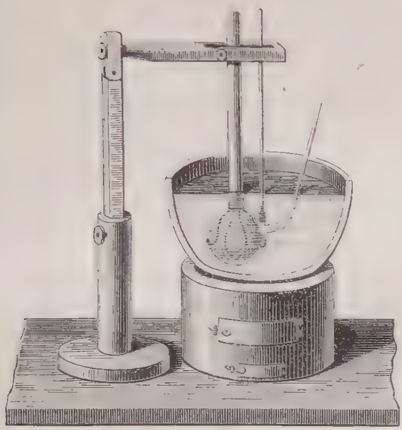


Fig. 72.



alle Luft aus dem Ballon verdrängt hat und nicht mehr an der Spitze ausströmt, was daran zu merken ist, dass eine an die Spitze gehaltene Flamme sich nicht mehr bewegt. Dann wird mittelst Löthrohrs die Spitze des Ballons zugeschmolzen, die Temperatur des Oeles und der Barometerstand abgelesen, der abgekühlte und sorgfältig von Oel gereinigte Ballon gewogen und schliesslich seine Capacität bestimmt, indem seine Spitze unter Quecksilber getaucht abgebrochen, und das in den luftleeren Ballon eindringende, ihn zugleich mit der aus der Verdichtung des Dampfes gebildeten Flüssigkeit ganz erfüllende Quecksilber in einem Maasscylinder gemessen wird. Die condensirte Flüssigkeit und das Quecksilber zusammen geben die Capacität des Ballons an. Da das Gewicht von 1 cbcm Luft bei 0° und 760 mm Druck = 0·001293 g ist, so wird durch Division desselben in das Gewicht eines Cubikcentimeters Dampf bei 0° und 760 mm Druck das specifische Gewicht des letzteren erhalten, z. B. das specifische Gewicht des Aetherdampfes:

Fig. 73.



Ballon wiegt mit Luft bei 20° und 759 mm Barometerstand = 49·632 g;
„ „ „ Aetherdampf bei 88·5° u. 759·5 mm Barometerstand = 49·992 g;
„ fässt 276 cbcm Quecksilber.

276 cbcm Luft von 20° und 759 mm Druck sind nach der Gleichung

$$276 \cdot \frac{759}{760} \cdot \frac{273}{293} = 256{\cdot}8 \text{ cbcm}$$

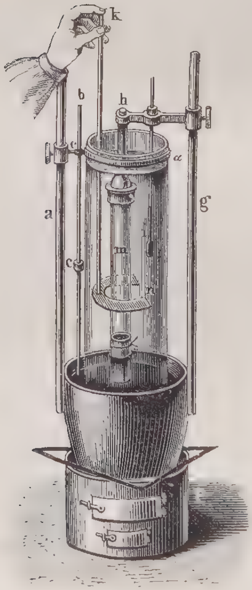
bei 0° und 760 mm Druck und wiegen 256·8 × 0·001293 = 0·332 g. Mithin wiegt der luftleere Ballon 49·632 ÷ 0·332 = 49·3 g. Der Aetherdampf wiegt 49·992 ÷ 49·3 = 0·692 g, die 276 cbcm bei 88·5° und 759·5 mm Druck, aber nach der Gleichung

$$276 \cdot \frac{759{\cdot}5}{760} \cdot \frac{273}{361{\cdot}5} = 208{\cdot}3 \text{ cbcm}$$

bei 0° und 760 mm Druck erfüllen. Hiernach wiegt 1 cbcm Aetherdampf bei 0° und 760 mm Druck $\frac{0{\cdot}692}{208{\cdot}3} = 0{\cdot}003322$ g, und das specifische Gewicht des Aetherdampfes ist $\frac{0{\cdot}003322}{0{\cdot}001293} = 2{\cdot}57$.

Methode von Gay-Lussac. Ein eiserner Kessel, dessen Boden innen radienförmig cannelirt ist, wird etwas über die Hälfte mit Quecksilber gefüllt und auf einen Ofen gestellt, Fig. 74. Das Quecksilber sperrt eine mit Cubikcentimetertheilung versehene, ganz mit Quecksilber gefüllte cylinderförmige Glasglocke *m* ab, die von oben durch den Stab *h* des Stativs *g* nach unten gedrückt und festgehalten wird, ohne dass die Circulation zwischen ihrem Quecksilber und dem des Kessels wegen des cannelirten Bodens aufgehoben ist. Um die Glasglocke ist ein oben und unten offener Glascylinder *n*, dessen Durchmesser etwa 5—6 cm kleiner als der des Kessels ist. Er ist oben von einem inwendig mit Kork ausgelegten Ring *a* umgeben und wird mit diesem am Stativ *a* festgehalten. In dem Raume zwischen der inneren Glasglocke und dem äusseren Glasmantel befindet sich ein Thermometer *i*, ausserhalb des Glasmantels aber ein eiserner, mit Millimetertheilung versehener Maassstab *b*, der bei *e* verschiebbar ist und selbst einen Schieber *c* trägt.

Fig. 74.



In die Flüssigkeit, deren Dampf auf sein specifisches Gewicht geprüft werden soll, wird die Spitze eines gewogenen kleinen dünnwandigen Glaskügelchens, Fig. 75, getaucht; erwärmt steigt bei seiner Abkühlung etwas Flüssigkeit in dasselbe ein; dann wird es wieder erwärmt, und wenn sein Inhalt siedet, sogleich mit seiner Spitze in die Flüssigkeit getaucht, wo es sich dann beim Abkühlen ganz mit der Flüssigkeit füllt. Dann wird die offene Spitze zugeschmolzen, das Glaskügelchen wieder gewogen, dadurch das Gewicht seines Inhaltes ermittelt. Nun wird es durch das Queck-

Fig. 75.

silber von unten in die Glasglocke *m* gebracht, diese wieder festgestellt, dann klares Oel zwischen Glasglocke *m* und Glasmantel *n* gegossen und das Ganze erwärmt, wobei durch Auf- und Abziehen des hufeisenförmigen Rührers *k* die Temperatur des Oeles möglichst gleichförmig gehalten wird. In Folge der steigenden Erwärmung dehnt sich die Flüssigkeit im Glaskügelchen aus, sie sprengt dasselbe und die Flüssigkeit wird Dampf, dessen Spannung das Quecksilber in der Glasglocke *m* herabdrückt. Besitzt nun das Oel einige Zeit eine die Siedetemperatur der Flüssigkeit um 30—60° übersteigende Temperatur, so notirt man diese Temperatur, das Volumen des Dampfes in der Glasglocke *m*, den Barometerstand und endlich die Höhe der in Glocke *m* befindlichen Quecksilbersäule. Diese wird genau gefunden, wenn die Spitze des Stabes *b* das Niveau des Quecksilbers im Kessel berührt, der Schieber *c* genau in Höhe der Quecksilbersäulenoberfläche in der Glasglocke *m* steht und man dann am Stab *b* abliest.

Die Berechnung des specifischen Gewichtes eines Dampfes, z. B. des Alkoholdampfes aus den Ergebnissen einer nach dieser Methode ausgeführten Untersuchung ist folgende:

Das Glaskügelchen enthält = 0·1047 g Alkohol;
Der Dampf dieser Menge Alkohol erfüllte bei 110° den Raum von 82·5 cbcm
Die Höhe der Quecksilbersäule in der Glasglocke *m* bei 110° = 98 mm;
Der Barometerstand = 752·3 mm bei 15°.

Demnach befand sich der Alkoholdampf unter dem Druck einer 752·3 mm hohen Quecksilbersäule weniger der entgegengesetzt drückenden 98 mm hohen Quecksilbersäule in der Glocke. Allein es kann die Höhe der letzteren nicht unmittelbar von der ersteren abgezogen werden, da die Temperatur der ersteren 15°, die der letzteren 110° betrug, das Quecksilber der ersteren also specifisch schwerer als das der letzteren war. Um die Druckkräfte beider Quecksilbersäulen auf einander beziehen zu können, müssen sie erst auf gleiche Temperatur = 0° reducirt werden. Der Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers = 0·00018153, d. h. es dehnt sich von 0° — t^0 im Verhältniss von 1 zu $1 + t \,.\, 0{\cdot}00018153$ aus, und wird im umgekehrten Verhältniss specifisch leichter. Die beiden Quecksilbersäulen haben also

$$\frac{752{\cdot}3}{1 + 15 \,.\, 0{\cdot}00018153} = 750{\cdot}3 \text{ mm Höhe bei } 0^0\text{, und}$$

$$\frac{98}{1 + 110 \,.\, 0{\cdot}00018153} = 96.1 \text{ mm Höhe bei } 0^0.$$

Der Alkoholdampf stand also beim Versuch unter einem Druck von 750·3 ÷ 96·1 = 654·2 mm. Es gaben 0·1047 g Alkohol 82·5 cbcm Dampf bei 110° und 654·2 mm Druck nach der Gleichung

$$82{\cdot}5 \,.\, \frac{654{\cdot}2}{760} \cdot \frac{273}{383} = 50{\cdot}6 \text{ cbcm}$$

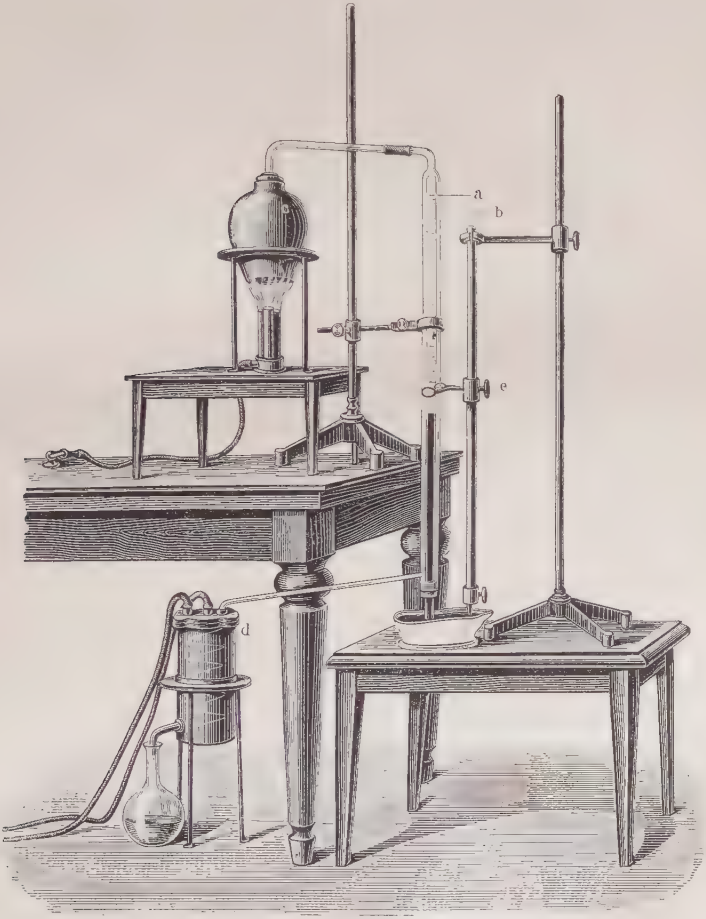
bei 0° und 760 mm Druck. Hiernach wiegt 1 cbcm bei 0° und 760 mm Druck $= \frac{0{\cdot}1047}{50{\cdot}6} = 0{\cdot}002069$ g, und aus der Division dieses Gewichtes durch das eines Cubikcentimeters Luft unter denselben Verhältnissen ergiebt sich das specifische Gewicht des Alkoholdampfes zu $\frac{0{\cdot}002069}{0{\cdot}001293} = 1{\cdot}6$.

Ungenau werden die Dampfdichtebestimmungen nach dieser Methode, wenn die Temperatur über 170—180° steigen muss, weil dann die Tension des Quecksilberdampfes das Volumen des Dampfes wesentlich beeinflusst. Doch aber hat die sonst brauchbare und leicht auszuführende Methode den Vorzug vor der Dumas'schen, dass sie viel weniger Substanz erfordert, diese aber wieder den Vorzug vor jener, dass sie auch in ziemlich hohen Temperaturen Dampfdichtebestimmungen auszuführen gestattet.

Methode von Hofmann. Sie vereinigt die Vorzüge der beiden vorhergehenden Methoden und wird mit einem Apparat, Fig. 76, ausgeführt. Ein Glasrohr *a*, das etwa 1 m lang ist, gleichmässig 15—20 mm Durchmesser hat, eine Graduirung, z. B. Cubikcentimetertheilung trägt und an einem Ende zugeschmolzen ist, wird mit Quecksilber gefüllt und umgekehrt in eine Wanne voll Quecksilber gestellt, so dass über der herabsinkenden Quecksilbersäule im Rohr ein 20—30 cm hoher luftleerer Raum ist. Dieses Rohr wird von einem andern Glasrohr *b* umgeben, welches bei 30—40 mm Durchmesser 80—90 cm lang ist, an seinem oberen Ende in eine enge, fast rechtwinklig gebogene Röhre endigt, unten aber mit einem Kork verschlossen ist. Das obere Ende der Röhre ist mit einem Destillirgefäss *c* verbunden, durch den Kork seines unteren Endes aber geht einmal das Glasrohr *a*, und dann ein geneigtes Rohr, das mit einem Kühlapparat *d* verbunden ist. Ausserdem ist nahe den Röhren ein mit Millimetertheilung versehener, auf das Niveau des Quecksilbers in der Wanne reichender Maassstab *e* angebracht.

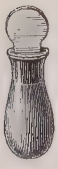
Beim Gebrauch des Apparates lässt man in den innen leeren Raum der Röhre *a* von unten her durch das Quecksilber ein Gläschen von 20—100 cbmm mit eingeschliffenem Stöpsel steigen,

Fig. 76.



das von der gewogenen Flüssigkeit ganz gefüllt ist, Fig. 77. Dann erhitzt man im Destillirgefässe *c* eine Flüssigkeit von bekanntem und constantem Siedepunkt, Wasser, Anilin u. a., lässt den sich entwickelnden Dampf mit einer gewissen Schnelligkeit durch den Raum zwischen den Röhren *a* und *b* hindurchströmen, und sammelt die im Kühlapparat von der Verdichtung der Dämpfe wieder entstandene Flüssigkeit in einer Vorlage. Bei der Temperatur dieser Dämpfe, die constant und gar nicht mit Thermometer zu messen nöthig ist, lüftet sich der Stöpsel des Gläschens im inneren Rohr, die Flüssigkeit wird Dampf und durch seine Spannung wird das Quecksilber im Rohre *a* herabgedrückt. Ist dann längere Zeit die Temperatur des Raumes zwischen den Röhren *a* und *b* auf derjenigen des Siedepunkts der aus *c* destillirenden Flüssigkeit erhalten, so liest man den Barometerstand, das Volumen des Dampfes und mit Hülfe des Maassstabes *e* die Höhe der Quecksilbersäule im Glasrohr *a* ab, und berechnet aus diesen Beobachtungen wie vorhin bei dem Verfahren nach Gay-Lussac das specifische Gewicht des Dampfes bei 0° und 760 mm Druck. Bei hoher Temperatur muss hierbei auch noch die Spannung der Quecksilberdämpfe mit in Anrechnung gebracht werden.

Fig. 77.



Diese Methode hat die Vorzüge vor anderen, dass sie mit einem leicht zusammenzustellenden Apparat bequem auszuführen ist, dass die Temperatur der Dampfatmosphäre viel constanter als die einer Flüssigkeit ist, das Resultat also viel genauer sein muss, ferner dass der Dampf hochsiedender Flüssigkeiten sich bei verhältnissmässig niedriger Temperatur bestimmen lässt, denn er bildet sich im luftleeren Raum, seine Spannung ist gering, die Quecksilbersäule wird nicht sehr weit herabgedrückt werden, er befindet sich also unter geringem Druck.

Verhalten der Körper gegen Licht. Der Eindruck von Licht wird bei uns durch einen Reiz auf unsere Sehnerven hervorgerufen, wenn sich bis zur Netzhaut unseres Auges gewisse Schwingungen der kleinsten Theilchen jener feinen, sinnlich nicht wahrnehmbaren Materie fortsetzen, welche nach allgemein verbreiteter Ansicht das ganze Weltall erfüllt und Welt- oder Lichtäther genannt ist. Licht ist kein besonderer Stoff, sondern nur eine gewisse Bewegungsform des Welt- oder Lichtäthers; andere Bewegungen desselben werden nicht als Licht empfunden, sondern als Wärme oder Elektricität. Leuchten wird ein Körper, wenn er den Weltäther in die geeignete schwingende Bewegung zu versetzen vermag. Ungemein schnell pflanzt sich diese Bewegung fort, und dabei ist die Zahl der Schwingungen jedes Aethertheilchens in einer gewissen Zeit sehr gross; die Aethertheilchen müssen etwa 450 bis 800 Billionen Schwingungen in einer Secunde machen, wenn sie überhaupt als Licht empfunden werden sollen, und durch die verschiedene Geschwindigkeit dieser Schwingungen werden Farben hervorgerufen: Bei den geringsten Schwingungen, doch freilich noch 450 Billionen in der Secunde, empfindet das Auge ein dunkles Roth, bei steigender Schnelligkeit der Schwingungen erst Gelb, dann Grün, Blau, endlich bei etwa 800 Billionen Schwingungen in der Secunde Violett. Machen die Aethertheilchen aber weniger als 450 Billionen Schwingungen in der Secunde, so sind sie mit den Sehnerven noch nicht wahrzunehmen, aber mit den Gefühlsnerven, denn sie erzeugen Wärme; machen sie aber mehr als 800 Billionen Schwingungen in der Secunde, so sind sie mit den Sehnerven nicht mehr wahrzunehmen, aber sie wirken chemisch, zersetzen gewisse Verbindungen.

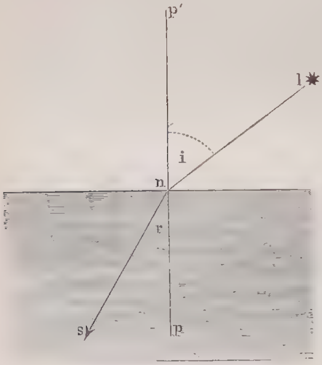
Wenn von einem leuchtenden Körper aus die von ihm angeregte schwingende Bewegung der Aethertheilchen sich fortpflanzt, ein Lichtstrahl von ihm ausgeht, und dieser auf irgend einen Körper trifft, so kann die Bewegung der Aethertheilchen in verschiedener Weise beeinflusst werden: Sie kann sich im Körper fortsetzen, wenn auch meistens in veränderter Richtung, der Lichtstrahl geht hindurch, wird meistens gebrochen; sie kann scheinbar vernichtet werden, in Wirklichkeit aber auf die wägbaren Moleküle des Körpers übergehen, der Lichtstrahl wird absorbirt; sie kann endlich an der Oberfläche des Körpers eine veränderte Richtung erhalten, der Lichtstrahl wird reflectirt.

Wenn Körper dem Licht den Durchgang ziemlich vollständig gestatten, so kann man durch sie hindurch die Gestalt von Gegenständen deutlich erkennen, sie sind durchsichtig; wenn sie nur wenig Licht durchlassen, so lassen sich Gegenstände durch sie nicht scharf erkennen, sie sind durchscheinend; wenn sie aber gar kein Licht hindurchlassen, so sind sie undurchsichtig. Brechung des Lichtes erfolgt in durchsichtigen Körpern, Absorption und Reflexion von durchscheinenden und undurchsichtigen. Nur wird von durchscheinenden Körpern allein das nicht durch sie hindurchgehende Licht, von undurchsichtigen aber alles sie treffende Licht, entweder reflectirt oder absorbirt, oder theils reflectirt und theils absorbirt.

Wie das Lichtbrechungsvermögen eines Körpers uns Aufschluss giebt über die Natur des Lichtes und des Körpers, wie sein Absorptionsvermögen für Licht es bedingt, dass er uns dunkel oder gefärbt erscheint, und wie seine Lichtreflexion es möglich macht, dass er überhaupt für unser Auge sichtbar ist, soll in Folgendem kurz dargelegt werden.

1. Brechung des Lichtes. Ein Lichtstrahl, welcher von einer Lichtquelle ausgeht und sich in einem homogenen Medium, z. B. in der Luft gradlinig fortpflanzt, wird von seiner Richtung abgelenkt, wenn er in schiefer Richtung aus einem Medium in ein anderes von verschiedener Beschaffenheit, z. B. aus Luft in Wasser übergeht: Der Lichtstrahl wird gebrochen, Fig. 78. Dabei kann der Winkel i, welchen der einfallende Strahl ln mit dem Loth p^1p bildet, grösser oder kleiner sein als der Winkel r, welchen der gebrochene Strahl ns mit dem Lothe p^1p bildet. Es gilt im Allgemeinen, dass der aus einem dünnen Medium in ein dichteres übergehende Strahl dem Lothe zugelenkt, umgekehrt dass er bei seinem Uebergange aus einem dichten Medium in ein dünneres vom Lothe abgelenkt wird, was daraus zu erklären ist, dass sich die schwingende Bewegung der Aetherteilchen in einem dichteren Medium nicht so rasch fortzupflanzen vermag, als in einem dünneren. Immer aber stehen der *sinus* des Einfallswinkels und der des Brechungswinkels für zwei Medien in einem constanten Verhältniss, wie gross oder klein auch der Einfallswinkel sein mag.

Fig. 78.



Die Zahl, welche angiebt, um wie viel mal beim Uebergange eines Lichtstrahls aus der Luft in eine andere Substanz der *sinus* des Einfallswinkels i grösser ist als der des Brechungswinkels r, wird der Brechungsexponent n dieser Substanz genannt; er berechnet sich nach der Gleichung

$$\frac{sin.\ i}{sin.\ r} = n$$

und ist für verschiedene Substanzen ungleich, z. B. für

Eis	1·31	Wasser	1·33
Gewöhnliches Glas .	1·59	Alkohol	1·37
Flintglas	1·66	Terpentinöl . . .	1·47
Schwefel	2·04	Kohlensulfid . . .	1·68
Diamant	2·27	Anisöl	1·81

Wenn jedoch ein Lichtstrahl nicht in schiefer Richtung aus einem Medium in ein anderes übergeht, sondern rechtwinklig auf die Fläche einer brechenden Substanz trifft, wenn er also mit dem Loth zusammenfällt, sein Einfallswinkel = 0 ist, so wird er gar nicht gebrochen, sondern er geht unverändert gradlinig hindurch. Trifft er aber rechtwinklig zum Lothe auf eine brechende Substanz, ist also sein Einfallswinkel = 90°, so gross wie er überhaupt sein kann, so ist, da *sin.* 90 = 1 ist, der Brechungsexponent der brechenden Substanz

$$n = \frac{1}{sin.\ r} \text{ oder } sin.\ r = \frac{1}{n}.$$

Der sich aus dieser Gleichung ergebende Werth von r heisst der Grenzwinkel. Ist z. B. für Luft und Wasser $n = \frac{4}{3}$, so ist $\frac{1}{n} = \frac{3}{4} = 0{\cdot}75$, und da $0{\cdot}75 = sin.\ (48^{0}35')$ ist, so ist der Grenzwinkel für Luft und Wasser 48°35'. Ein Lichtstrahl, welcher im Wasser einen Winkel von 48°35' mit dem Loth macht, wird bei seinem Austritt in die Luft einen Winkel von 90° mit dem Loth machen, wird sich also parallel der Trennungsfläche bewegen. Dagegen werden alle Lichtstrahlen, die im Wasser fortlaufend mit dem Loth einen, den Werth des Grenzwinkels übersteigenden Winkel machen, gar nicht mehr austreten, sondern an der Grenzfläche des Wassers vollständig gespiegelt, total reflectirt werden.

So sind die Grenzwinkel gefunden für einen Lichtstrahl beim Uebergange aus der Luft für

Wasser	48°35'	Flintglas . . .	37°36'
Alkohol	46°52'	Kohlensulfid . .	36°31'
Crownglas . . .	40°49'	Diamant . . .	23°53'

Die Richtung, in welcher ein Lichtstrahl nach seiner Brechung durch eine Substanz weiter geht, ist jedoch nicht allein abhängig von seinem Einfallswinkel und dem Brechungsexponenten der brechenden Substanz, sondern auch von der Gestalt der letzteren.

Geht ein Lichtstrahl aus der Luft durch ein Medium mit parallelen Flächen, z. B. durch eine Glasplatte, Fig. 79, so wird er beim Eintritt an der ersten Fläche dem Lothe genähert, beim Austritt an der zweiten aber genau um ebenso viel wieder vom Loth entfernt: Der einfallende und der austretende Strahl sind parallel; der Strahl hat nur eine Verschiebung erlitten, deren Betrag lediglich von der Dicke der Glasplatte abhängig ist.

Fig. 79.

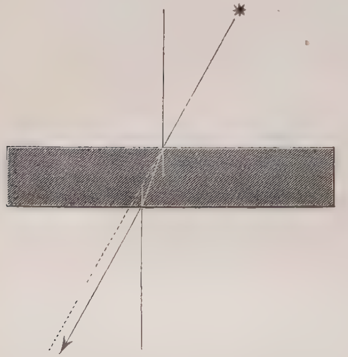


Fig. 80.

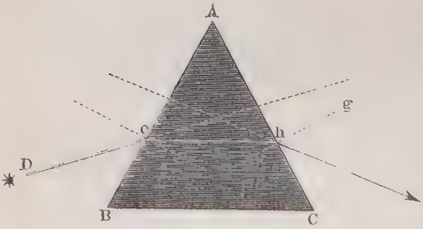
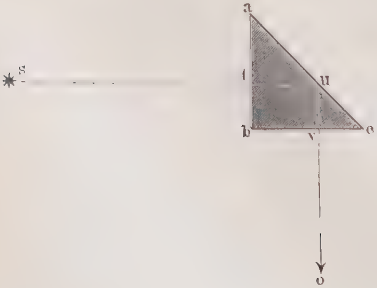


Fig. 81.

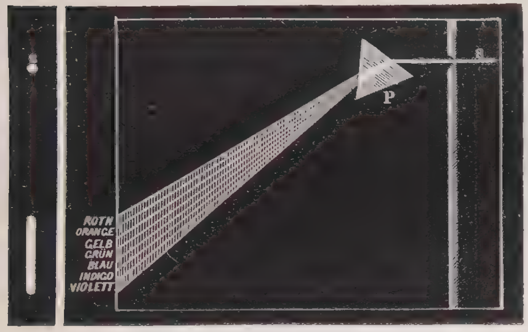


Eine andere Richtung aber nimmt der gebrochene Strahl an, wenn er durch ein Medium mit zwei ebenen gegen einander geneigten Flächen, durch ein Prisma, Fig. 80, gegangen ist. Auf die Fläche des Prismas *AB* fallend, geht der Lichtstrahl *D* in der Richtung *eh* hindurch und entfernt sich dabei von der zur Prismenfläche *AC* senkrecht stehenden Linie *gh*: Der einfallende und der austretende Strahl bilden einen Winkel; es hat eine Verschiebung des Strahles nach der brechenden Prismenkante *A* stattgefunden, deren Betrag von der Grösse des brechenden Prismenwinkels *ABC* abhängig ist.

Auch eine totale Reflexion kann ein Lichtstrahl im Prisma erleiden. Trifft ein Lichtstrahl *st* auf die vordere Fläche *ab* des rechtwinkligen, gleichschenkligen Prismas, Fig. 81, so geht er in demselben ungebrochen fort und trifft die Fläche *ac* in *u* unter einem Winkel von 45°. Da nun der Winkel, welchen der Lichtstrahl *tu* mit dem in *u* zu errichtenden Lothe macht, gleichfalls 45°, also grösser als der Grenzwinkel für Glas (S. 69) ist, so kann der Strahl nicht bei *u* in die Luft austreten, er wird vollständig reflectirt und bei *v* rechtwinklig zur Fläche *bc* das Prisma verlassen: Der einfallende und der reflectirte austretende Strahl bilden einen rechten Winkel; die Lichtquelle *s* erscheint dem in *o* befindlichen Auge.

Die erwähnten Brechungserscheinungen zeigen sich an allen Lichtstrahlen, aber an Lichtstrahlen verschiedener Farbe in verschiedenem Grade, weil farbige Lichtstrahlen verschiedene Grade der Brechbarkeit besitzen. Tritt ein weisser Lichtstrahl, z. B. ein Sonnenlichtstrahl *s*, durch eine kleine runde Oeffnung eines Fensterladens in ein dunkles Zimmer, Fig. 82, so geht er ungebrochen in grader Richtung fort und erzeugt auf einem weissen Schirm im Hintergrunde des Zimmers einen runden weissen Lichtfleck *s*. Trifft der Lichtstrahl aber hinter der Oeffnung im Zimmer auf die Fläche eines Prismas *P*, so wird er nach der Basis des Prismas hin gebrochen und abweichend von seiner ursprünglichen Richtung auf dem Schirm ein längeres, aus einer zahlreichen Menge verschiedener Farben bestehendes Bild hervorrufen, das prismatische Farbenbild oder Spectrum. Weisses Sonnenlicht besteht aus verschiedenfarbigen Strahlen, die vor seiner Brechung auf gemeinsamem Wege fortschreitend von dem Auge als Mischlicht in einer einzigen Farbe empfunden werden. Aber beim Eintreten in ein Prisma, und noch mehr beim Austreten aus demselben trennen sich diese farbigen Strahlen, da sie einen verschiedenen Grad der Brechbarkeit besitzen. Sie gehen auf gesonderten Wegen neben einander, können nicht mehr in einen Punkt zusammenfallen und werden vom Auge als einzelne Farben wahrgenommen. Das weisse Licht wird durch das Prisma zerlegt, es erfolgt Dispersion des Lichtes, d. h. eine Sonderung aller im weissen Licht enthaltenen farbigen Strahlen. Von allen farbigen Lichtstrahlen wird nun der rothe beim Durchgange durchs Prisma am schwächsten, der violette am stärksten gebrochen, ersterer macht nur etwa halb so viele das Auge tref-

Fig. 82.



fende Schwingungen in einer Secunde als letzterer. Ein Spectrum von weissem Licht wird daher oben roth, unten violett erscheinen, in der Mitte alle übrigen Farben in allen Abstufungen enthalten; jedoch keine dieser Farben ist scharf begrenzt, sie gehen alle in einander über. Trotzdem aber hat man schon, seitdem Newton 1701 das Spectrum des Sonnenlichtes kennen lehrte, 7 Hauptfarben im Spectrum unterschieden, die bekannten Regenbogenfarben Roth, Orange, Gelb, Grün, Blau, Indigo, Violett. Sie finden sich im Spectrum weissen Lichtes stets sehr rein und in unveränderter Reihenfolge, haben nur verschiedene Lichtstärke, und da im weissen Lichte die farbigen Lichtstrahlen nicht in gleicher Menge vorkommen, so nehmen die Farben im Spectrum dem entsprechend auch ungleiche Räume ein. Alle sind nicht weiter zu zerlegen, d. h. sie werden bei abermaliger Brechung durch ein Prisma nicht mehr in andere Farben zerlegt; aber alle lassen sich zusammen mittelst einer convexen Linse, oder eines Brennglases in einen Punkt sammeln, und erscheinen wieder vereinigt als weisses Licht.

Von grossem Einfluss auf die Beschaffenheit des Spectrums ist es, ob das zur Brechung gelangende Licht von einem glühenden festen oder flüssigen Körper, oder von einem glühenden Dampf oder Gase ausgeht.

Feste und flüssige Körper, die in Weissglühhitze glühen, aber nicht vergasen, geben Licht, dessen Spectrum alle Farben ununterbrochen zeigen. In solchem continuirlichen Spectrum sind keine Lücken und schroffe Farbenübergänge, es enthält weder helle noch dunkle Linien, nur sind in einzelnen Spectren die verschiedenen Farbengruppen nicht in gleicher Ausdehnung vorhanden, es herrscht bald Roth, bald Gelb, bald Violett vor. Ein continuirliches Spectrum geben das Drummond'sche Kalklicht, auch das elektrische Kohlenlicht. Dagegen giebt ein von glühenden Dämpfen oder Gasen ausgehendes Licht ein Spectrum, das der continuirlichen Aufeinanderfolge von Farben entbehrt, vielmehr aus einzelnen, meist sehr unregelmässig geordneten hellen Farbenstreifen, untermischt mit dunklen Zwischenräumen, besteht, das also ein discontinuirliches Spectrum, ein Linien- oder Gasspectrum ist. Dämpfe von Cäsium, Rubidium, Natrium, Lithium, ferner Wasserstoff-, Sauerstoff-, Stickstoffgas geben glühend die auf der Spectraltafel 2, 3, 5, 6, 12, 13, 14, abgebildeten Spectra: Im Spectrum des glühenden Natriumdampfes ist nur eine einzige orangegelbe Linie, im Spectrum des glühenden Lithiumdampfes eine rothe und eine orangegelbe Linie; im Cäsiumdampfspectrum sind 10—15 Linien, von denen zwei blaue und eine gelbe besonders hervortreten, im Rubidiumdampfspectrum zeigen sich 5 Paare verschiedenfarbiger Linien, und während im Wasserstoffspectrum nur drei breite Linien in Orange, Blau und Indigo hervortreten, zeigen die Spectra von glühendem Sauerstoff und Stickstoff eine grosse Anzahl verschieden gefärbter Linien. Ein discontinuirliches Spectrum lässt immer auf ein von glühenden Dämpfen oder Gasen ausgehendes Licht schliessen.

Die von einem glühenden Dampf ausgehenden Lichtstrahlen bilden auch dann bei der Brechung ihr eigenthümliches Spectrum, wenn gleichzeitig das Spectrum eines anderen glühenden Dampfes entsteht. Die von den dampfförmigen Bestandtheilen einer Metalllegirung ausgehenden Strahlen stören sich nicht. Der glühende Dampf jedes Metalles sendet in Verbindung mit den anderen Dämpfen seine eigenthümlichen farbigen Lichtstrahlen aus, die bei ihrer Brechung dann ein Spectrum bilden, das aus der Uebereinanderlagerung der Spectren jedes der Bestandtheile zusammengesetzt ist. Auch zwei verschiedene gemengte glühende Gase geben ein aus Uebereinanderlagerung der Spectren jedes der Gase gebildetes Spectrum. Ausnahmen machen jedoch Verbindungen von Metallen mit Nichtmetallen, z. B. Chlor- und Jodmetalle, salpetersaure Metallsalze. Ihr glühender Dampf giebt nur das Spectrum des Metalles, nicht auch das der anderen Bestandtheile, Chlornatriumdampf also nur das Natriumspectrum, aber nicht das isolirt so sehr charakteristische Spectrum des Chlors. Die Spectra der metallischen Dämpfe treten in hervorragender Weise auf, lassen die Spectra der nichtmetallischen gar nicht auftreten, oder überstrahlen sie bis zur Unsichtbarkeit. Alle Metallverbindungen (Metallsalze) geben stets ein gleiches Spectrum wie die Metalle allein, doch mit dem Unterschiede, dass unter sonst gleichen Umständen das Spectrum derjenigen Verbindung am intensivsten auftritt, welche in einer Flamme am leichtesten verflüchtigt werden kann. So geben Natron, Jod- und Bromnatrium, schwefelsaures und kohlensaures Natrium das Spectrum wie Chlornatrium, aber Jod- und Chlornatrium am schönsten.

Während demnach die continuirlichen Spectra glühender fester und flüssiger Stoffe unter einander sehr ähnlich sind, können die discontinuirlichen Spectra glühender Dämpfe und Gase bei der Verschiedenheit ihrer farbigen Linien recht wohl von einander unterschieden werden, und dazu dienen, um aus der Anzahl, Lage, Helligkeit ihrer Linien die chemische Beschaffenheit der Dämpfe und Gase zu erkennen, welche die Spectra erzeugten. Die Beobachtung eines solchen Spectrums bietet ein äusserst einfaches Mittel, um gewisse Stoffe für sich, oder in Verbindungen beim Glühen ihrer Dämpfe zu entdecken, aber, wie die Erfahrung lehrt, nicht nur wenn sie in grösserer Menge vorhanden sind, sondern auch wenn sie in so verschwindend kleinen Spuren auftreten, dass sie, obgleich gut charakterisirt, auf chemischem Wege gar nicht nachzuweisen sind. Darauf gründet sich die

Spectralanalyse. Nachdem Herrschel in den Jahren 1821 und 1822 Beobachtungen über gefärbte Lichtflammen angestellt und gezeigt hatte, wie selbst eine kleine Menge gewisser Salze bei ihrem Verdampfen in einer Flamme diese verschieden, aber für das Metall des Salzes ganz charakteristisch färbte, wies Talbot darauf hin, dass sich diese Färbungen sehr gut zur Erkennung der in der Flamme verdampfenden Metalle verwerthen liessen. Er schloss auf die Anwesenheit eines Metalles aus der gefärbten Flamme. Doch war es ihm bekannt, dass bei sehr geringen Mengen eines die Flamme sonst färbenden Salzes diese Färbung nicht immer wahrzunehmen ist, dass die Gegenwart anderer Salze die Farbe der Flamme verändert, dass selbst zwei ganz verschiedene Metallsalze die gleiche Färbung der Flamme verursachen können. Daher untersuchte Talbot die Spectra solcher gefärbten Flammen, und fand nun, dass sie von gleich gefärbten Flammen wesentlich verschieden waren, namentlich verschiedene Linien zeigten, die keinen Zweifel über die Natur des die Flamme färbenden Stoffes zuliess. Talbot veröffentlichte seine Untersuchungen 1833—1836; er ist als Entdecker der Analyse durch Spectralbeobachtungen zu nennen.

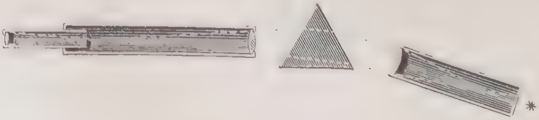
Bald darauf zeigte Wheatstone, nachdem er 1835 zuerst das Spectrum des elektrischen Lichtes beschrieben hatte, wie manche im elektrischen Lichte von den Elektroden verdampfenden Metalle das Spectrum des Lichtes veränderten, und er bewies experimentell, dass diese Veränderung nur die verdampfenden Metalle hervorriefen, dass die verschiedenen Spectra des elektrischen Lichts auch bei Luftabschluss entstanden, also nicht bei Vereinigung des verdampfenden Metalles mit dem Sauerstoff der Luft erzeugt wurden. Beim Wiederholen dieser Versuche fand jedoch Masson in dem bei Luftzutritt gebildeten Metallspectrum Linien, die in dem bei Luftabschluss gebildeten fehlten. Diese Verschiedenheit wurde von Angström erklärt, indem er zeigte, wie bei dem hohen Hitzegrade der elektrischen Funken zwei Spectra erhalten werden, ein intensiveres vom glühenden Metalldampf, ein anderes schwächeres von der glühenden Luft. So war also auch ein Gasspectrum beobachtet.

Im Jahre 1845 zeigte nun zuerst Miller, dass das Spectrum einer Flamme sich verändere und bestimmte Linien zeige, wenn ihr Licht vor seiner Brechung durch farbige Gase und Dämpfe geht. Allein er suchte durch seine Untersuchungen lediglich nachzuweisen, dass Gase und Dämpfe absorbirend auf gewisse Bestandtheile des Lichtes einwirkten, dass Strahlen bestimmter Brechbarkeit, welche den dunkeln Linien des Spectrums entsprachen, durch bestimmte Gase und Dämpfe absorbirt wurden; er suchte weniger diese aus den Linien des Spectrums zu erkennen. Das ist erst von Plücker 1858 versucht, der die Spectra des elektrischen Lichts beobachtete, welches in einem gasverdünnten Raum erzeugt war. Plücker fand nach einer Methode, bei der seine Beobachtungen nicht durch Metallspectra gestört wurden, dass beim Hindurchgehen eines elektrischen Stromes durch Röhren, die nur Spuren eines Gases enthielten, das den Strom begleitende Licht je nach der Natur des Gases verschieden gefärbt sei und verschiedene Spectra gebe, dass aber im absolut leeren Raum keine Entladung des Stromes, mithin auch keine Lichtentwicklung erfolge. Damit bewies er, dass das Auftreten von elektrischem Licht in gasverdünnten Räumen, und insbesondere das Spectrum desselben, einzig und allein von den vorhandenen Gasspuren bedingt und deshalb für das Gas charakteristisch sei. Indem er aber aus solchen Spectralbeobachtungen Schlüsse auf die chemische Natur der in den Röhren eingeschlossenen Gase machte, berücksichtigte er, dass manche Gase bei Entladung des elektrischen Stromes sich mit den Elektroden allmälig vereinigen, also kein Spectrum dann mehr erzeugen, und dass ferner aus zwei einfachen Gasen zusammengesetzte Gase nicht ihr eigenthümliches, sondern das überlagerte Spectrum beider einfachen Gase zeigen, in welche das Gas durch den elektrischen Strom zerlegt war, vorausgesetzt, dass sich nicht auch das eine oder andere mit den Elektroden vereinigt.

Bald nachdem Plücker seine Untersuchungen über die chemische Natur der Gase durch Spectralbeobachtungen angestellt hatte, wurden von Kirchhoff und Bunsen Untersuchungen ausgeführt und 1860 veröffentlicht über die Nachweisung und Erkennung der in einer Flamme sich verflüchtigenden Stoffe aus dem Spectrum dieser Flamme. Sie sind die eigentlichen Entdecker der Spectralanalyse, insofern sie zuerst durch Spectralbeobachtungen mit einfachen und praktisch construirten Apparaten die kleinsten Mengen bekannter Körper nachzuweisen lehrten, auch selbst zwei neue Metalle, Cäsium und Rubidium entdeckten; Thallium, Indium und Gallium sind später auf gleichem Wege entdeckt worden, das letztere zuerst mit Hülfe des Funkenspectrums, welches beim Ueberspringen eines elektrischen Funkens zwischen einer Platinelektrode und der Oberfläche einer Galliumchloridlösung zu beobachten ist.

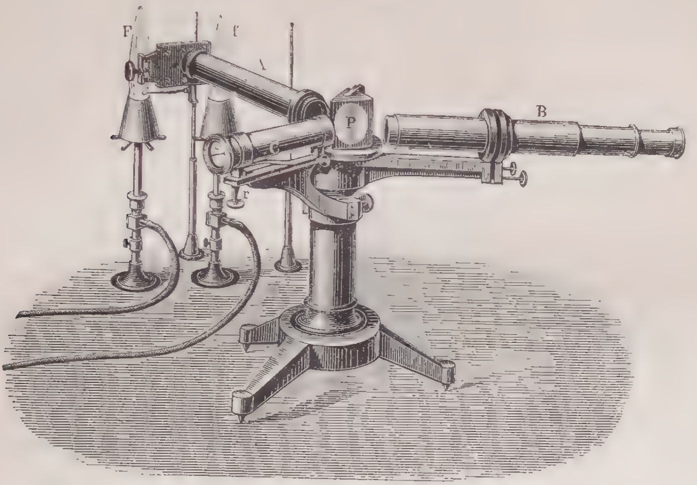
Zum Spectralapparat oder Spectroskop gehört ausser der Lichtquelle und einer Vorrichtung, um die zu untersuchenden Körper in glühenden Dampf umzuwandeln, ein verstellbarer Spalt, durch welchen die Lichtstrahlen einfallen, dann eine Glaslinse (Collimatorlinse), welche die einfallenden Lichtstrahlen parallel macht, ferner ein Prisma, welches die Lichtstrahlen bricht und vor Sonnenlicht zu schützen ist, und endlich ein mässig vergrösserndes Fernrohr, um damit das aus dem Prisma hervortretende Spectrum vergrössert beobachten zu können, Fig. 83. Werden Linse und Prisma in ein mit Spalt versehenes, innen geschwärztes Rohr eingeschlossen und dieses mit einem schwachen Fernrohr passend zusammengestellt, so hat man den einfachen Spectralapparat.

Fig. 83.



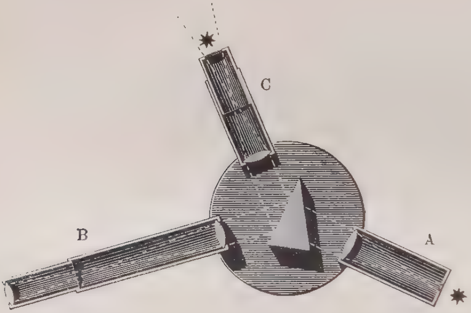
Einen grösseren vollständigeren Spectralapparat, wie er von Kirchhoff und Bunsen construirt worden ist, zeigt Fig. 84. Auf der horizontalen Messingplatte eines massiven eisernen, dreifüssigen Gestelles steht ein Flintglasprisma von 60° P; ferner ist an ihrem Rande ein Metallring, in dem ein Rohr *A* fest steckt. Dieses trägt an seinem äusseren Ende eine Metallplatte mit Spalt, durch den das Licht einfällt, an seinem dem Prisma zugekehrten Ende aber eine Linse (Collimatorlinse), in deren Brennpunkt sich das einfallende Licht sammelt. Der eingefallene Lichtstrahl geht durch das Prisma *P*, das zur Abhaltung fremden

Fig. 84.



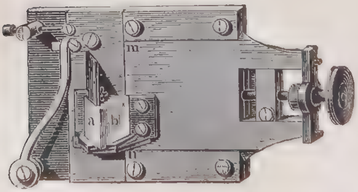
Lichtes passend mit einer schwarzen Blechkapsel umgeben wird, in der nur für die darauf gerichteten drei Röhren runde Oeffnungen sind. Der vom Prisma ausgehende gebrochene Lichtstrahl wird mit dem Fernrohr *B* beobachtet, das in einem Metallringe befestigt auf einer um das Stativ drehbaren Metallschiene steht und so eingestellt werden kann, dass jeder beliebige Theil des vom Prisma austretenden Spectrums in die Mitte seines Sehfeldes zu liegen kommt. Ebenfalls auf einer um die Axe des Stativs drehbaren Metallschiene ruht das Rohr *C*; an seinem dem Prisma zugekehrten Ende enthält es eine Glaslinse, in deren Brennpunkt ein an seinem anderen Ende auf einer Glasplatte befindliches, etwa 15 mal verkleinertes negatives photographisches Bild einer horizontalen Millimeterscale *s* fällt. Ueber und unter der Scale ist die Glasplatte mit geschwärztem Stanniol bedeckt. Wird diese Scale, deren Theilstriche weiss auf schwarzem Grunde stehen, ausserhalb des Rohres mit Kerzenlicht erleuchtet, zugleich das Rohr *C* so gestellt, dass seine Axe mit der vorderen Fläche des Prismas einen ebenso grossen Winkel bildet, wie die Axe des Fernrohres *B*, so erblickt man durch dieses letztere gleichzeitig das Spiegelbild der Scale und das durchs Prisma erzeugte Spectrum, und kann so die Lage und gegenseitige Entfernung einzelner Linien im Spectrum genau bestimmen, Fig. 85.

Fig. 85.



Ausserdem ist noch zur Vergleichung zweier Spectra am Spalt des Rohres *A* ein von Kirchhoff angegebenes Vergleichsprisma oder Reflexprisma, Fig. 86, angebracht. Nur durch die obere Hälfte des Spaltes *mn*, der mittelst einer Mikrometerschraube enger und weiter gestellt werden kann, ebenso nur durch die obere Hälfte des Prismas *P* gehen die zu untersuchenden Lichtstrahlen von der Flamme *F*, und geben ein Spectrum, welches mit dem umkehrenden Fernrohr beobachtet im unteren Theile des Sehfeldes liegen wird. Die untere Hälfte des Spaltes *mn* ist durch ein kleines gleichseitiges Glasprisma *ab* bedeckt, welches die von der Flamme *F* ausgehenden Strahlen am Einfallen hindert, dagegen auf seiner Fläche *a* die Strahlen einer seitlich stehenden Flamme *f* aufnimmt, in der bekannte Dämpfe glühen. Diese Strahlen erleiden an der Fläche *b* eine totale Reflexion (S. 70), treten senkrecht, und daher ungebrochen, aus dem Prisma *ab* durch die untere Hälfte des Spaltes *mn* in das Rohr *A* ein, werden dann von der unteren Hälfte des Prismas *P* gebrochen und geben ein bekanntes Spectrum, welches durch das umkehrende Fernrohr *B* beobachtet im oberen Theile des Sehfeldes, also über dem unbekannten Spectrum der Flamme *F* liegen wird.

Fig. 86.



Wenn in beiden Flammen *F* und *f* der Dampf gleicher Körper glüht, so werden die Linien der dicht über einander stehenden Spectren gleiche Breite und Helligkeit haben, auch in ihrer Verlängerung zusammenfallen. Glühen aber in den Flammen Dämpfe verschiedener Körper, so sind die Linien beider Spectra ungleich, fallen nicht in ihrer Verlängerung zusammen. Die Verschiedenheit zwischen dem schon bekannten und dem neuen Spectrum ist um so sicherer festzustellen, wenn gleichzeitig mit den Spectren, und zwar auf ihren sich berührenden Grenzlinien mit Hülfe der Schrauben am Rohr *C* das Spiegelbild der Millimeterscale *s* entworfen wird. Dann kann die Verschiedenheit beider Spectren auch in Zahlen ausgedrückt werden, welche die ungleiche Lage der Linien bezeichnen.

Bei der Anwendung des Apparates ist Folgendes zu beachten: Ist auch die Temperatur, bei der die zur Spectraluntersuchung kommenden Stoffe verdampfen und leuchten sehr verschieden, so wird dazu doch in den meisten Fällen die Temperatur hinreichen, welche eine nicht leuchtende Gasflamme des Bunsenschen Brenners erzeugt (2350°). Sie wird erst durch Luftabsperrung leuchtend gemacht, dann vor den Spalt des Spectralapparates richtig eingestellt, wobei ihr Flackern durch einen darum gestellten geschwärzten Schirm verhindert wird. Ist auf diese Weise ein Spectrum der leuchtenden Flamme erhalten, so wird sie durch Luftzutritt nichtleuchtend gemacht und nun bringt man von der Seite in ihre sehr heisse Spitze an einem feinen, in dieser Flamme unverändert bleibenden Platindraht den zu prüfenden festen Körper. Sobald das Spectrum erscheint, wird das Fernrohr genau eingestellt und der Spalt so verengt, dass die hellen farbigen Linien scharf begrenzt erscheinen. Der Platindraht wird gewöhnlich an einem Stativ befestigt; aber dabei tritt der Uebelstand ein, dass das Spectrum meist nur sehr kurz zu sehen ist, weil nicht fortwährend neue Mengen der Körper in die Flamme kommen. Diesen Uebelstand vermeidet A. Mitscherlich, indem er die zu untersuchende Substanz gelöst in ein oben geschlossenes, unten umgebogenes und in eine enge Röhre *b* auslaufendes Glasröhrchen *a*, Fig. 87, bringt, und in der Röhre ein Bündel ganz feine Platindrähte einklemmt. Wegen der Capillarität zieht dieser Platindraht stets neue Lösung an Stelle der verdampften nach der Oeffnung der Röhre und in die Flamme hinein und das Spectrum wird fortdauernd zu sehen sein. Mit Hülfe dieser Vorrichtung lassen sich auch Flüssigkeiten spectralanalytisch untersuchen. Gasspectra werden mit Hülfe Geissler'scher Röhren, Fig. 88, erzeugt. Eine am Stativ *A* befindliche, innen mit Kork gefütterte und um das Stativ drehbare Klemme *B* hält die mit sehr verdünntem Gas angefüllte Röhre *R*, in deren Enden Platindrähte eingeschmolzen sind. Wenn nun mittelst eines Ruhmkorff'schen Inductionsapparates eine elektrische Entladung in der Röhre von einem Platindraht zum anderen erfolgt, so glüht das eingeschlossene Gas; im weiteren Theil der Röhre erscheint diffuses Licht, im engeren aber eine helle Lichtlinie, und dieser Theil der Röhre wird vertical nahe vor den Spalt des Spectralapparates gestellt ein Spectrum des Gases geben.

Fig. 87.

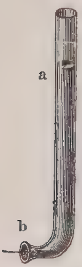
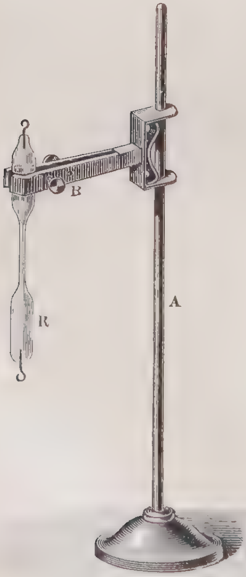


Fig. 88.



Bisher haben die Spectraluntersuchungen ergeben, dass im Allgemeinen jede Metallverbindung ein gleiches, aber das Chlormetall das schönste Metallspectrum giebt, dass bei verschiedenen Hitzgraden dargestellte Spectren einer Substanz dieselben Linien in gleicher Lage zeigen, ihre Zahl und Helligkeit aber mit steigender Temperatur wächst. Im Thalliumspectrum ist eine glänzende grüne Linie, wenn zu seiner Darstellung eine Thalliumverbindung in der Gasflamme des Bunsen'schen Brenners verdampfte; das Licht aber, welches der heissere, zwischen zwei Thalliumdrähten überspringende elektrische Funken aussendet, giebt ein Spectrum, in dem neben der grünen Linie noch mehrere violette Bänder auftreten. Auch ist nachgewiesen, dass Gasspectra bei verschiedener Dichtigkeit der glühenden Gase verschieden sind, dass bei geringerer Dichtigkeit und mässigerer Temperatur einzelne ihrer Linien dünner sind, als sie bei grösserer Dichtigkeit und in höherer Temperatur erscheinen, ja dass sogar Gase bei grössester Dichtigkeit in höchster Temperatur continuirliche Spectra geben können.

Von grossem Einfluss ist die Temperatur auf die Empfindlichkeit der Spectralreactionen. Die Intensität der Spectren nimmt im Allgemeinen zu, wenn auch nicht mit der Temperatursteigerung der glühenden Dämpfe gleichmässig, z. B. bei Anwendung des elektrischen Funkens werden 40 bis 3000 mal kleinere Mengen von Metallen ein charakteristisches Spectrum liefern, als sie es bei Anwendung der Gasflammen geben. Daher ist bei spectralanalytischen Untersuchungen sehr auf die Temperatur Rücksicht zu nehmen, der die zu untersuchenden Körper zur Bildung ihres Spectrums ausgesetzt werden, und man darf schliessen, dass die Entdeckung neuer Metalle auf diesem Wege nur bei Einwirkung höchster Temperatur auf irgend welche Körper möglich sein wird.

Die kleinsten Mengen von Metallen, die nach Cappel bei Anwendung des Inductionsfunkens, nach Bunsen bei Anwendung der Gasflammen eines Bunsen'schen Brenners wenigstens an einer charakteristischen Linie im entstehenden Spectrum erkannt werden können, sind:

Von	Empfindlichkeit in Milligrammen:	
	Bei Anwendung des Inductionsfunkens.	Bei Anwendung der Bunsen'schen Gasflamme.
Cäsium	1/4000	1/25000
Rubidium	1/1000	1/7000
Kalium	1/400	1/3000
Natrium	—	1/14000000
Lithium.	1/40000000	1/600000
Barium	1/900000	1/2000
Strontium	1/100000000	1/30000
Calcium.	1/10000000	1/59000
Magnesium	1/500000	—
Mangan.	1/200000	1/83
Indium	1/90000	1/2000
Thallium	1/80000000	1/50000
Kobalt	1/15000	—
Nickel	1/600	—
Kupfer	1/20000	—
Silber	1/12000	—
Gold.	1/4000	—

Höchst interessant ist die Umkehr der Gasspectra. Da Gase und Dämpfe genau diejenigen Lichtstrahlen bei ihrem Durchgange absorbiren und schwächen, welche sie selbst im glühenden Zustande aussenden, während sie für alle anderen Lichtstrahlen vollkommen durchsichtig sind, so lässt sich von vorn herein sagen, dass wenn weisses Sonnenlicht, Licht des elektrischen Flammenbogens, oder Drummond'sches Kalklicht z. B. durch glühenden Natriumdampf hindurchgeht, der in seinem Spectrum eine orangegelbe Linie zeigt, also nur solches gelbes Licht ausstrahlt, der Natriumdampf vom weissen Lichte genau die gelben Strahlen absorbiren wird, welche er selbst ausstrahlt. Die gelben Strahlen des weissen Lichtes werden ausgelöscht und ein Spectrum des weissen Lichtes erscheint, in dem alle anderen Farben, nur nicht die gelbe an Stelle der Linie im Natriumspectrum auftritt; an Stelle der orangegelben Linie ist eine dunkle Linie.

In der That ist es Kirchhoff und Bunsen gelungen, die hellen Linien im Spectrum vieler Metalle in dunkle Linien auf dem Spectrum weissen Lichtes umzuwandeln, indem sie intensives weisses Licht glühender fester oder flüssiger Körper durch die erhitzten Dämpfe dieser Metalle hindurch treten liessen. Die vorher hellen Linien der Gasspectra verwandelten sich in dunkle Linien und ihr vorher dunkler Theil wurde von dem continuirlichen Spectrum des weissen Lichtes farbig erhellt: Die Gasspectra waren umgekehrt!

Solche Umkehrungen gelingen jedoch nur, wenn die Temperatur der weissglühenden festen Körper bedeutend die des absorbirenden Dampfes übertrifft, also wenn z. B. Sonnenlicht, oder elektrisches Licht, auch Drummond'sches Kalklicht durch den in schwacher Weingeistflamme befindlichen Metalldampf hindurch geht. Denn der ganze Vorgang beruht auf einem richtigen Verhältniss zwischen dem Emissions- und Absorptionsvermögen des Dampfes, und das wird durch die genannte Temperaturdifferenz erreicht.

Wenn in einem umgekehrten Gasspectrum oder Absorptionsspectrum mittelst eines Vergleichsprismas und einer Scale nachzuweisen ist, dass seine dunklen Linien genau die Stelle einnehmen, welche die hellen des eigentlichen Gasspectrums einnehmen würden, so ist sicher zu schliessen, dass die Atmosphäre, durch welche die das Spectrum erzeugenden Strahlen gegangen sind, diejenigen Stoffe enthält, welche für sich helle Linien an Stelle der dunkeln im Spectrum geben würden. Derartige Schlüsse haben zur Kenntniss der physischen Beschaffenheit der Himmelskörper und der sie umgebenden Atmosphäre geführt.

Fast 100 Jahre nach Newton's Entdeckung und Beschreibung des Sonnenspectrums sah Wollaston die Stetigkeit der Farbenfolge in ihm durch dunkele Linien unregelmässig unterbrochen. Diese Linien wurden von Fraunhofer genauer untersucht, von ihm 1814 beschrieben, nach ihm benannt. Fraunhofer betrachtete nämlich das Sonnenspectrum durch ein achromatisches Fernrohr und fand, dass seine dunkeln Linien verschieden stark und ungleich scharf begrenzt waren, isolirt und gruppenweis auftraten; er zählte etwa 600 solcher Linien, während man jetzt etwa dreitausend kennt, und bezeichnete 8 der breitesten und schärfsten mit A—H, Spectraltafel, 1.

Wohl hatte Fraunhofer festgestellt, dass diese Linien sowohl im Spectrum des directen als reflectirten Sonnenlichtes, also auch im Spectrum des Planetenlichtes stets in gleicher Lage unter einander und zu den Farben des Spectrums enthalten waren, dass die Spectra des Lichtes einiger Fixsterne, sowie die verschiedenen künstlichen Lichtes wesentlich andere Linien zeigten; allein er hatte keine Untersuchung über die Ursache ihres Entstehens und ihre Nachbildung angestellt. Brewster sprach eine Vermuthung über ihre Entstehung aus; aber erst Kirchhoff hat ihre Natur erklärt, nachdem ihm die künstliche Erzeugung solcher Linien im Spectrum einer Flamme gelungen war.

Schon Fraunhofer hatte beobachtet, dass die von ihm mit D bezeichnete dunkle Linie des Sonnenspectrums mit einer hellen gelben Linie im Spectrum des Lampenlichtes zusammenfiel, diese letztere erkannten Kirchhoff und Bunsen als die Linie des Natriumspectrums. Nun gelang es Kirchhoff, indem er Sonnenlicht oder Drummond'sches Kalklicht durch eine Natriumflamme hindurchtreten liess, die dunkle D-Linie im farbigen Spectrum genau an der Stelle hervorzurufen, wo die Natriumflamme allein nur eine gelbe Linie geben würde. Daraus schloss er, dass die dunkle D-Linie des Sonnenspectrums ihre Entstehung dem Natriumdampf auf der Sonne verdanke, durch welchen das Sonnenlicht hindurch treten müsse, und wobei es des gelben Lichtes beraubt werde, welches glühender Natriumdampf für sich aussendet.

So war eine Fraunhofer'sche Linie künstlich erzeugt, die Entstehung der Fraunhofer'schen Linien im Sonnenspectrum erklärt. Körper, welche im glühenden, dampfförmigen Zustande ein Spectrum mit hellen Linien geben, die mit dunklen Fraunhofer'schen Linien im Sonnenspectrum zusammenfallen und durch Umkehrung des Spectrums selbst dunkel werden, müssen demnach als glühender Dampf in der Sonnenatmosphäre vorkommen. Kirchhoff hat nun darauf hin viele Metalle und andere Elemente untersucht und gefunden, dass namentlich die hellen Linien der Spectren vieler glühender Metalldämpfe mit Fraunhofer'schen Linien coincidiren, und hat geschlossen: Die Sonne besteht aus einem stark glühenden, festen oder flüssigen Kern, dessen Lichtstrahlen für sich ein continuirliches Spectrum ohne dunkle Linien geben würden; er ist von einer Atmosphäre von niedrigerer Temperatur umgeben, in der sich viele seiner Bestandtheile dampfförmig befinden. Indem nun die Lichtstrahlen des Kernes durch diese Atmosphäre hindurch gehen, löscht jeder Dampf in derselben aus dem Licht des Kernes alle Strahlen aus, die er für sich selbst aussenden würde. Daher treten im Sonnenspectrum die dunkeln Linien auf. Von diesen fallen aber einzelne zusammen mit den hellen Linien der Spectra von Natrium, Eisen, Calcium, Magnesium, Barium, Mangan, Titan, Chrom, Nickel, Kobalt, Aluminium, Zink, Kupfer, Wasserstoff, und man muss annehmen, dass die Dämpfe aller dieser Elemente in der glühenden Sonnenatmosphäre enthalten sind, dass sie selbst Bestandtheile der Sonne ausmachen!

Mag das genügen als Andeutung, zu welchen grossen Entdeckungen Spectralbeobachtungen geführt haben, wie sie unsere Kenntnisse sowohl der irdischen Körper, als des Universums erweitert haben und sicher noch mehren werden.

2. Absorption des Lichtes. Wie schon S. 67 erwähnt findet eine Absorption des Lichtes statt, wenn die von einem leuchtenden Körper angeregte und ausgehende schwingende Bewegung der Aethertheilchen an der Oberfläche eines Körpers, oder beim Durchgange durch denselben auf die wägbaren Körpermoleküle ganz oder theilweis übertragen, und dafür statt des Lichtes Wärme empfunden wird.

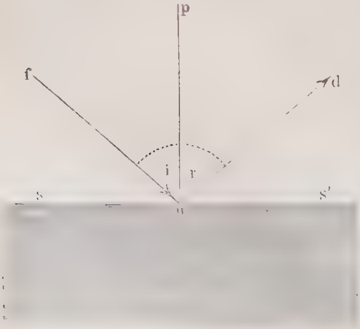
Dass weisses Licht aus allen farbigen Lichtstrahlen zusammengesetzt ist, lehrt der Anblick seines Spectrums. Das Absorptionsvermögen der Körper ist nun für diese farbigen Lichtstrahlen sehr ungleich, aber es fehlt eigentlich keinem Körper; denn selbst die durchsichtigsten lassen das sie treffende Licht nicht ganz hindurch. Die meisten Körper aber absorbiren nur einzelne farbige Strahlen des weissen Lichtes, während sie für die anderen unempfindlich sind, und nur wenige absorbiren alle farbigen Strahlen gleichmässig im Verhältniss wie sie darin vorkommen. Vom Absorptionsvermögen der Körper für Licht hängt wesentlich mit der Eindruck ab, den sie auf uns machen (s. Farben).

Wenn feste und flüssige Körper von dem auf sie fallenden weissen Licht gewisse farbige Strahlen absorbiren, die übrigen aber hindurch gehen lassen, so geben diese bei ihrer Brechung natürlich kein continuirliches Spectrum des weissen Lichtes, sondern ein Absorptionsspectrum, in dem die Farbe der absorbirten Lichtstrahlen fehlt, in dem stets breite, über ganze Farbenfelder sich erstreckende Lücken (Absorptionsbänder) auftreten, ein Beweis, dass von festen und flüssigen Körpern nicht einzelne farbige Strahlen, sondern ganze Gruppen absorbirt werden. Wenn dagegen Gase gewisse farbige Strahlen weissen Lichtes absorbiren, so geben die durch sie gehenden Lichtstrahlen bei der Brechung gewöhnlich ein Spectrum mit schmalen dunklen Linien, die nicht selten das continuirliche Spectrum in allen Farbenfeldern durchziehen, ein Beweis, dass Gase einzelne, oder eine Anzahl einzelner Lichtstrahlen absorbiren. Wie viel Licht aber auch ein Körper absorbirt, welche farbigen Strahlen er mit Vorliebe aufnimmt, welche er in dem weissen Lichte auslöscht wenn es durch ihn hindurch geht, immer besteht zwischen dem Vermögen eines Körpers Licht zu absorbiren und es wieder auszustrahlen ein bestimmtes Verhältniss, das durch die Temperatur des Körpers beeinflusst ist. Es ist zuerst 1853 von Angström ausgesprochen, dass ein Körper stets Lichtstrahlen von derselben Brechbarkeit absorbirt, die er als glühender Dampf wieder ausstrahlt, oder dass genau solche Lichtstrahlen von einem Körper absorbirt werden, die er ausstrahlt, wenn er leuchtend gemacht wird. Kirchhoff hat dieses Gesetz 1860 experimentell bestätigt, auch gezeigt, dass das Verhältniss zwischen dem Emissions- und Absorptionsvermögen einer und derselben Strahlengattung für alle Körper ein gleiches bei gleicher Temperatur ist. Und damit ist die Umkehrung der Gasspectra (S. 82) erklärt: Gase oder Dämpfe werden genau die durch sie gehenden Lichtstrahlen absorbiren und schwächen, welche sie selbst im glühenden Zustande aussenden, während sie für alle anderen farbigen Strahlen vollkommen durchsichtig sind.

3. Reflexion des Lichtes. Sie erfolgt, wie schon (S. 67) erwähnt ist, wenn die von einem leuchtenden Körper ausgehende schwingende Bewegung der Aethertheilchen an der Oberfläche eines Körpers eine veränderte Richtung erhält. Dabei wird der auffallende Lichtstrahl theilweis regelmässig reflectirt, vom reflectirenden Körper herkommend erzeugt er auf Gegenständen, die er trifft, gerade so ein Bildchen, wie wenn der direct auffallende Lichtstrahl selbst diese Stelle getroffen hätte; ein anderer Theil des auffallenden Lichtes aber wird unregelmässig reflectirt, er wird vom reflectirenden Körper her nach allen Seiten hin zerstreut, diffundirt. Ein um so grösserer Theil des Lichtstrahles wird regelmässig reflectirt oder gespiegelt, je besser die Oberfläche des reflectirenden Körpers polirt ist, und darnach unterscheidet man Glasglanz, Diamantglanz, Metallglanz der Körper.

Ist auch die Richtung, welche regelmässig reflectirte Strahlen nehmen, von der Gestalt der reflectirenden Körperflächen abhängig, so erfolgt sie doch stets nach bestimmten Gesetzen. Ein Lichtstrahl, Fig. 89, der in der Richtung fn auf eine ebene Fläche ss^1 fällt, wird in der Richtung nd zurückgeworfen; er macht vor und nach der Reflexion mit dem Lothe pn gleiche Winkel ir. Lässt sich demnach aus der Richtung des auffallenden Lichtstrahles die des reflectirten berechnen, so lässt sich auch die Intensität des letzteren vorher bestimmen. Denn die Intensität des regelmässig reflectirten Lichtstrahls nd, obgleich von der Natur der spiegelnden Körperoberflächen abhängig, nimmt mit der Grösse des Auffallswinkels des Lichtstrahles fn zu, ohne freilich selbst bei rechtwinkligem Auffallen ganz Null zu sein.

Fig. 89.



Die Menge des von ebenen Flächen regelmässig reflectirten Lichtes wird um so grösser sein, je schiefer die Strahlen auffallen. Auf diese Gesetze gründet sich die Verwendung des Reflexionsgoniometers, mit dem zuerst Wollaston aus den Spiegelbildern von Krystallflächen die Winkel mass, welche je zwei ebene Flächen eines Krystalles mit einander machen.

Trifft ein Lichtstrahl auf einer krummen Fläche einen Punkt, so wird er gerade so reflectirt, als ob er die Berührungsebene dieses Punktes getroffen hätte.

Von der Reflexion des Lichtes ist der Eindruck abhängig, den der reflectirende Körper auf uns macht. Indem die regelmässig reflectirten Strahlen zu unserem Auge gelangen, sehen wir das Bild des leuchtenden Körpers, von dem sie kommen, aber nicht den reflectirenden Körper; erst die unregelmässig reflectirten Strahlen lassen uns diesen in der Ferne selbst wahrnehmen, ihn zugleich gefärbt oder ungefärbt erscheinen.

Die Farbe der Körper wird nicht durch eigenthümliche Bestandtheile derselben bedingt, sondern dadurch, dass sie gewisse farbige Strahlen des auf sie fallenden weissen Lichtes unregelmässig reflectiren, während sie die übrigen farbigen Strahlen absorbiren.

Durchsichtige Körper erscheinen farblos, wenn sie alle farbigen Strahlen des auf sie fallenden weissen Lichtes gleichmässig und in dem darin vorkommenden Verhältniss hindurchlassen; sie erscheinen aber gefärbt, wenn sie nur gewisse farbige Strahlen des weissen Lichtes durchlassen und die andern absorbiren; sie sind wie die durchgehenden farbigen Strahlen gefärbt.

Undurchsichtige Körper erscheinen schwarz, wenn sie alle farbigen Strahlen des auf sie fallenden weissen Lichtes gleichmässig absorbiren; sie erscheinen im Tageslichte weiss, wenn sie alle farbigen Strahlen des auffallenden weissen Lichtes in dem darin vorkommenden Verhältniss unregelmässig reflectiren; sie erscheinen dagegen im Tageslichte farbig, wenn sie gewisse farbige Strahlen des weissen Lichtes unregelmässig reflectiren, andere aber absorbiren, und zwar erscheinen sie im Allgemeinen in den Farben, welche die von ihnen reflectirten Lichtstrahlen besitzen.

Selten sind jedoch die Körperfarben rein, unzerlegbar. Denn die meisten farbigen durchsichtigen Körper absorbiren gewisse

Farben und lassen mehrere nicht absorbirte Strahlen des weissen Lichtes, und noch dazu in sehr verschiedenem Verhältniss, durchgehen, so dass alles durch sie Gesehene gemischt farbig erscheint. Und in gleicher Weise reflectiren fast alle undurchsichtigen Körper mehrere nicht absorbirte farbige Strahlen, so dass sie mischfarbig, in verschiedenen Farbennüancen erscheinen.

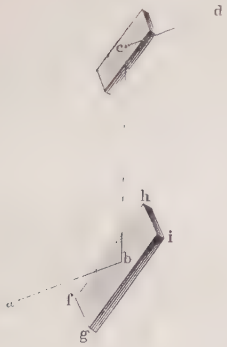
Fluorescenz und Phosphorescenz. Einige Körper oder deren Lösungen besitzen die Eigenschaft, bei auffallendem und bei durchgehendem Lichte verschieden gefärbt zu erscheinen; sie schillern oder fluoresciren. Sie ändern die Farbe der auf sie fallenden Lichtstrahlen, senden zerstreutes Licht von anderer Farbe aus, als das auf sie fallende besitzt, und zwar sind es die brechbareren blauen und violetten Strahlen, welche sie aufnehmen, während sie weniger brechbare rothe, gelbe, grüne, theilweis auch blaue aussenden. Gerade die blauen und violetten Lichtstrahlen, welche vorzugsweise auch chemische Wirkungen hervorbringen, rufen hauptsächlich Fluorescenz hervor, und zwar deshalb, weil durch die fluorescirenden Körper die auffallenden Lichtstrahlen von bestimmter Schwingungsdauer in zerstreute Lichtstrahlen von geringerer Schwingungsdauer umgewandelt werden.

Aehnliche Ursachen veranlassen nicht immer, aber doch öfter das Phosphoresciren einiger Körper. Phosphor leuchtet im Dunkeln in der Luft schwach in Folge seiner langsamen Oxydation; Zucker leuchtet beim Zerschlagen, Glimmer beim Spalten in Folge mechanischer Effecte; gewisse Diamanten und Flussspathe leuchten nach gelinder Erwärmung. Andere Körper aber leuchten im Dunkeln oder phosphoresciren nach Insolation, d. h. nachdem sie Sonnenstrahlen oder intensivem elektrischen Lichte ausgesetzt waren; namentlich thun es die unter dem Einfluss einer hohen Temperatur dargestellten Schwefelverbindungen des Bariums, Calciums und Strontiums (künstliche Leuchtsteine). Diese durch Insolation phosphorescirend gemachten Körper strahlen anders gefärbtes Licht aus, als das ist, welches auf sie eingewirkt hatte; und wie bei der Fluorescenz sind auch die brechbareren blauen und violetten Strahlen die Phosphorescenz erregenden, die gelben, rothen, grünen, theilweis auch die blauen, also minder brechbaren Strahlen, die vom phosphorescirenden Körper ausgesendeten. Von wesentlichem Einfluss auf die Farbe des ausstrahlenden Lichtes phosphorescirender Körper ist die Temperatur, welche sie während der Insolation besassen.

Man hält die Fluorescenz für ein nur während der Insolation wahrnehmbares Phosphoresciren, Phosphorescenz für eine die Insolation noch überdauernde Fluorescenz. Die Lichtstrahlen versetzen nicht nur den in fluorescirenden oder phosphorescirenden Körpern zwischen ihren ponderablen Theilen enthaltenen Lichtäther, sondern auch ihre ponderabelen Theile selbst in Schwingung; da muss nothwendig die Geschwindigkeit der Schwingung des Lichtäthers vermindert werden, den der dann selbstleuchtende Körper in Schwingung versetzt. Beim Fluoresciren und Phosphoresciren müssen daher die auffallenden, rascher schwingenden, brechbareren blauen und violetten Strahlen in langsamer schwingende, weniger brechbare rothe, gelbe und grüne Strahlen umgewandelt werden: Fluoresciren wird ein Körper, wenn die Schwingung seiner ponderabelen Theile mit der Einwirkung der auffallenden, erregenden Lichtstrahlen aufhört, phosphoresciren wird er, wenn jene Schwingung nach Aufhören der Insolation noch eine Zeit fortdauert.

4. Polarisation des Lichtes. Nicht immer werden Lichtstrahlen in der S. 86 angegebenen Weise von spiegelnden Flächen reflectirt; es giebt Lichtstrahlen, welche nur unter gewissen Umständen reflectirt werden, und dann eine Aenderung in der Beschaffenheit ihres Schwingungszustandes erlitten haben; sie heissen polarisirte Lichtstrahlen.

Fig. 90.



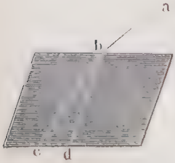
Die Polarisation eines Lichtstrahls erfolgt bei seiner Reflexion. Ein gewöhnlicher Lichtstrahl, Fig. 90, *ab*, der auf einen auf der Rückseite geschwärzten Spiegel *fghi* in einem Winkel von 35° 25′ fällt, wird grösstentheils nach dem Reflexionsgesetz in verticaler Richtung *bc* reflectirt, ist dann aber auch polarisirt. Denn nur wenn er auf einen zweiten Spiegel fällt, der mit dem unteren parallel steht, mit dem er also auch einen Winkel von 35° 25′ macht, wird er wie jeder gewöhnliche Lichtstrahl in der Richtung *cd* reflectirt; sobald aber der obere Spiegel gedreht wird, dass die Richtung des Strahles *bc* die Umdrehungsaxe bildet, der Parallelismus beider Spiegel aufhört, die Reflexionsebene des oberen Spiegels nicht mehr mit der des unteren zusammenfällt, so wird die Intensität des reflectirten Strahles cd um so mehr abnehmen, je mehr der Winkel wächst, den die Reflexionsebene des oberen Spiegels mit der des unteren macht. Und ist dieser Winkel nun 90° geworden, kreuzen sich die Reflexionsebenen beider Spiegel unter einem rechten Winkel, so wird der Strahl bc vom oberen Spiegel gar nicht mehr reflectirt, wie es jeder gewöhnliche Lichtstrahl würde. Bei fortgesetztem Drehen des oberen Spiegels nimmt dann aber die Intensität des Lichtstrahls cd wieder zu und erreicht ihr Maximum, wenn der Winkel, den die Reflexionsebene des oberen Spiegels mit der des unteren macht, 180° beträgt; denn dann macht der Strahl bc wieder mit dem oberen Spiegel einen Winkel von 35° 25′, es fallen die Reflexionsebenen beider Spiegel abermals zusammen, der vom unteren Spiegel reflectirte Lichtstrahl bc wird vom oberen vollständig reflectirt.

Der Winkel, unter welchem Licht an einer Substanz reflectirt werden muss, um vollständig polarisirt zu werden, heisst der Polarisationswinkel jener Substanz, und die Einfallebene, in welcher ein Strahl diese Eigenschaft erlangt, wird die Polarisationsebene genannt.

Die Polarisation eines Lichtstrahls erfolgt aber auch bei doppelter Brechung desselben. Bei Beschreibung der Lichtbrechung, S. 68, ist angenommen, dass beim Uebergange eines Lichtstrahls aus einem Mittel in ein anderes nur ein gebrochener Strahl entstehe. Viele Körper zerlegen aber den einfallenden Lichtstrahl in zwei gebrochene Strahlen, sie brechen doppelt. Ein solcher das Licht doppelt brechender Körper ist der Kalkspath (Calciumcarbonat), an dessen durchsichtigster Varietät, dem isländischen Doppelspath, zuerst 1669 Erasmus Bartholinus zu Kopenhagen diese Eigenschaft entdeckt hat.

Die Grundform des Kalkspaths ist ein Rhomboëder. Durch ein Kalkspathrhomboëder sieht man einen dünnen Gegenstand doppelt. Trifft auf eine seiner Flächen ein Sonnenstrahl ab, Fig. 91, so werden an der gegenüberliegenden Fläche zwei getrennte Strahlen bei cd austreten: Der Lichtstrahl ab ist bei seinem Eintritt in den Kalkspathkrystall in zwei Strahlen gespalten, die den Krystall in zwei Richtungen durchlaufen, weil der eine stärker als der andere gebrochen ist.

Fig. 91.



Diese ungleiche Ablenkung der Strahlen *bc* und *bd* ist durch eine ungleiche Fortpflanzungsgeschwindigkeit der schwingenden Aethertheilchen im Krystall bedingt. Die Elasticität dieses Lichtaethers, durch dessen Schwingungen sich die Lichtstrahlen fortpflanzen, ist nicht nach allen Richtungen im Krystall gleich; der stärker gebrochene Strahl *bd* pflanzt sich langsamer, als der andere *bc* durch den Krystall hindurch fort. Dabei folgt der stärker gebrochene Strahl dem Brechungsgesetze (S. 68), der weniger abgelenkte nicht; der erstere heisst deshalb auch der ordentliche oder gewöhnliche Strahl, der letztere der ausserordentliche oder aussergewöhnliche Strahl. Nun zeigt sich, dass der ordentliche Strahl den Kalkspath nach allen Richtungen hin mit gleicher Geschwindigkeit durchdringt, der ausserordentliche nicht, sondern dieser am schnellsten, wenn er rechtwinklig auf der Hauptaxe des Krystalles steht. Seine Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist rechtwinklig zur krystallographischen Hauptaxe grösser als für alle anderen Richtungen, und um so kleiner, je mehr sich seine Richtung der krystallographischen Hauptaxe nähert. Und fällt nun gar seine Richtung mit der der krystallographischen Hauptaxe zusammen, so pflanzt er sich mit derselben Geschwindigkeit wie der ordentliche Strahl fort; und dann findet also in der Richtung der krystallographischen Hauptaxe, d. i. in der Richtung der optischen Axe gar keine doppelte Brechung statt. Alle Krystalle, die nur eine optische Axe haben, in denen es nur eine Richtung giebt, nach welcher der Krystall von allen Lichtstrahlen mit gleicher Geschwindigkeit durchlaufen wird, heissen einaxige Krystalle, und bei allen einaxigen Krystallen fällt die Richtung der optischen Axe mit der der krystallographischen Hauptaxe zusammen.

Beide durch einen doppelt brechenden Körper aus einem Lichtstrahl gebildeten Lichtstrahlen sind polarisirt, und zwar rechtwinklig zu einander polarisirt. Das ist leicht nachzuweisen. Durchs Kalkspathprisma allein ist ein Gegenstand doppelt zu sehen; hält man aber zwischen Prisma und Auge noch eine polarisirende Turmalinplatte, so wird man bei ihrer Drehung leicht eine Stellung finden, bei der nur eines der beiden Bilder hell und deutlich im Prisma sichtbar ist; bei fortgesetzter Drehung der Turmalinplatte wird das Bild immer dunkler, verschwindet immer mehr, während das zweite Bild heller hervortritt. Und ist die Turmalinplatte um 90° gedreht, so ist das erste Bild verschwunden und nur das zweite hell sichtbar. Das erste Bild verschwindet nämlich, wenn die krystallographische Hauptaxe der Turmalinplatte vertical, also parallel mit der Kante des Prismas steht, weil nur verticale Schwingungen des Lichtäthers hindurch gehen; das andere Bild verschwindet dagegen wieder, wenn die krystallographische Hauptaxe der Turmalinplatte horizontal steht, weil dann nur horizontale Schwingungen des Lichtäthers hindurch gehen. Immer wenn die Axe der Turmalinplatte ganz vertical, oder ganz horizontal ist, ist nur ein Bild sichtbar. Die Schwingungen des Lichtäthers, die das eine Bild erzeugen, sind parallel mit der optischen Axe des Kalkspathprismas; die Aetherschwingungen, die den andern Strahl fortpflanzen, sind rechtwinklig auf der optischen Axe. Also sind beide durch ein Kalkspathprisma gebrochene Strahlen polarisirt und die Polarisationsebene des einen steht rechtwinklig zu der des andern.

Soll nur einer der beiden rechtwinklig zu einander polarisirten Strahlen gesehen werden, so verwendet man statt des einfachen Kalkspathprismas ein Nicol'sches Prisma. Es ist aus zwei lang gezogenen Kalkspathrhomboëdern gefertigt, Fig. 92 und 93. Die Fläche *P* jedes Krystalls ist so abgeschliffen, dass sie mit den stumpfen Kanten *K* einen Winkel von 68° macht; an jedem Krystall ist ferner von der Ecke *E* her eine neue Fläche angeschliffen, die mit jener Fläche *P* im rechten Winkel steht; beide Prismen sind an ihren Flächen *H* mittelst Canadabalsam zusammengekittet. Trifft nun ein Strahl *ab* die Fläche *P* des oberen Prismas, so wird er in den ordentlichen Strahl *bc* und den ausserordentlichen *bd* zerlegt; ersterer aber wird an der Balsamschicht total reflectirt und abgelenkt, während letzterer durch die Balsamschicht in das untere Prisma ein- und aus diesem parallel mit *ab* wieder austritt. Ein solches Nicol'sches Prisma giebt also nur einen polarisirten Lichtstrahl.

Fig. 92.

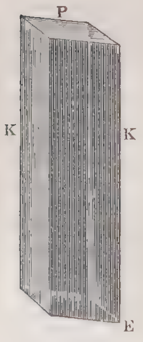
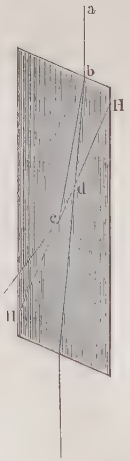


Fig. 93.



Aus den Polarisationserscheinungen lässt sich der Unterschied zwischen einem gewöhnlichen und einem polarisirten Lichtstrahl erkennen:

Jeder Lichtstrahl pflanzt sich durch Schwingungen von Aethertheilchen fort, die rechtwinklig zu seiner Richtung sind. Allein bei einem gewöhnlichen Lichtstrahl erfolgen diese Schwingungen nicht in einer Ebene, sondern in allen möglichen zur Richtung des Strahles rechtwinkligen Richtungen, bei einem polarisirten Lichtstrahl dagegen nur in einer und derselben Ebene, seiner Schwingungsebene oder Vibrationsebene. Schwingen die Aethertheilchen nur theilweis in einer Ebene, theilweis in anderen Richtungen rechtwinklig zur Richtung des Strahles, so ist auch der Lichtstrahl nur theilweis polarisirt, z. B. wenn ein Lichtstrahl in einen anderen Winkel als 35°25′ auf eine rückseitig geschwärzte Glasplatte fällt, oder auch wenn er durch eine Glasplatte hindurch geht und gebrochen wird. Immer erfolgt dann noch eine Polarisation des Lichtes, wenn die Schwingungen der Aethertheilchen in eine Ebene rechtwinklig zur Richtung des Strahles verlegt werden, und das geschieht durch Reflexion des Lichtes von nicht metallischen spiegelnden Flächen, durch doppelte und auch schon durch einfache Brechung. Die so polarisirten Lichtstrahlen heissen linear-polarisirte Strahlen, im Gegensatz zu circular-polarisirten Strahlen, die durch eine kreisförmige Bewegung der Aethertheilchen erzeugt und fortgepflanzt werden.

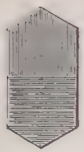
Circular-polarisirte Strahlen entstehen, wenn linearpolarisirte durch gewisse feste und flüssige durchsichtige Körper hindurch gehen. Weisses Licht geht durch zwei, bei gleicher Richtung ihrer Hauptschnitte hinter einander liegende Nicol'sche Prismen hindurch, das Gesichtsfeld ist hell. Liegen die beiden Prismen aber gekreuzt, so geht es nicht hindurch, das Gesichtsfeld ist dunkel. Wird nun bei letzterer Lage der Prismen zwischen dieselben eine senkrecht zur krystallographischen Hauptaxe geschnittene Quarzplatte gestellt, so erscheint das Gesichtsfeld nicht mehr dunkel, sondern lebhaft gefärbt. Und diese Färbung ändert sich bei Drehung des dem Auge zunächst liegenden Nicol'schen Prismas, des analysirenden Nicols, in der Ordnung der Farben des Spectrums, aber bei vielen Quarzplatten, wenn der analysirende Nicol rechts herum, bei anderen wenn er links herumgedreht wird; dann geht das Roth in Gelb, dieses in Grün, Blau, Indigo, Violett über. Tritt weisses Licht in das erste Nicol'sche Prisma, den polarisirenden Nicol ein, so wird es in ihm linear-polarisirt; die Schwingungen aller im weissen Licht enthaltenen farbigen Strahlen sind nach dem Hauptschnitt des polarisirenden Nicols gerichtet, können also nicht vom analysirenden Nicol durchgelassen werden, weil er gekreuzt zum polarisirenden steht. Nachdem der linear-polarisirte Strahl aber durch die Quarzplatte gegangen ist, hat sich das geändert: Der linear-polarisirte Strahl ist in zwei circular-polarisirte Strahlen von gleicher Intensität bei gleicher Schwingungsdauer ihrer Aethertheilchen zerlegt, die beide Strahlen bildenden Aethertheilchen haben entgegengesetzte rotirende Bewegung und der eine Strahl pflanzt sich rascher wie der andere durch die Quarzplatte hindurch fort. In Folge dessen bilden die Schwingungsebenen der verschiedenen farbigen Strahlen kleinere oder grössere Neigungswinkel mit dem Hauptschnitt des polarisirenden Nicols, und so werden sie von dem analysirenden Nicol je nach Stellung seines Hauptschnittes im wechselnden Verhältniss durchgelassen; das Gesichtsfeld muss farbig erscheinen.

Senkrecht zur Hauptaxe geschnittene Quarzplatten lenken also die Ebene des polarisirten Lichtstrahls entweder rechts oder links ab, zugleich wächst die Drehung im Verhältniss der Dicke der Quarzplatten. Fällt homogenes Licht, z. B. rothes Licht in den polarisirenden Nicol, und der analysirende steht zu jenem gekreuzt, so ist das Gesichtsfeld dunkel; wird eine Quarzplatte von 1 mm Dicke zwischen beide Prismen gelegt, so erhellt sich das Gesichtsfeld und der analysirende Nicol muss um 19° gedreht werden, bis das Gesichtsfeld wieder dunkel ist. Bei weiterer Drehung wird es wieder heller, bei einer Drehung um 90° weiter, also bei 109° ist es am hellsten roth, dann bei weiterer Drehung wird es wieder dunkler, bei abermaliger Drehung um 90°, also bei 199° ist es wieder ganz dunkel wie bei 19°, ferner bei 289° wieder hell und roth. Durch die eingelegte Quarzplatte ist also die Schwingungsebene des polarisirten rothen Lichtstrahls um 19° nach rechts gedreht. Für die anderen farbigen Strahlen des weissen Lichtes ist die Drehung der Polarisationsebene nach rechts durch dieselbe Quarzplatte von 1 mm Dicke noch grösser, z. B. für die mittleren Strahlen von

Orange = 21°
Gelb = 24°
Grün = 28°
Blau = 32°
Indigo = 36°
Violett = 41°

Schwer ist es bei diesen Drehungen des analysirenden Nicols die vollständige Verdunkelung des Gesichtsfeldes zu erkennen, leichter eine bestimmte Färbung desselben zu unterscheiden. Daher schaltet man zwischen beide Nicols eine Quarzplatte von 3·75 mm Dicke ein, die aus zwei senkrecht zur Axe geschnittenen, neben einander gekitteten Quarzplatten zusammengesetzt ist, Fig. 94, von denen die eine rechts, die andere links dreht. Die Farbe solcher Quarzdoppelplatte ist bei paralleler Stellung der beiden Nicols purpurviolett; sie ist aus den äussersten Strahlen des Spectrums gebildet und heisst deshalb Uebergangsfarbe, teinte de passage. Sie ändert sich bei geringster Aenderung der parallelen Lage der Nicol'schen Prismen, also bei geringster Drehung des analysirenden Nicols, so dass dann die eine Hälfte der Quarzplatte röthlich, die andere blau gefärbt erscheint. Beträgt die Drehung 90°, also bei gekreuzter Stellung der Nicols, so erscheint die Quarzdoppelplatte gelb (3·75 . 24° = 90°), und demnach ist das Auftreten der Uebergangsfarbe bei einer Drehung gleichbedeutend mit einer Drehung der Schwingungsebene des gelben Lichtstrahles um 90°.

Fig. 94.

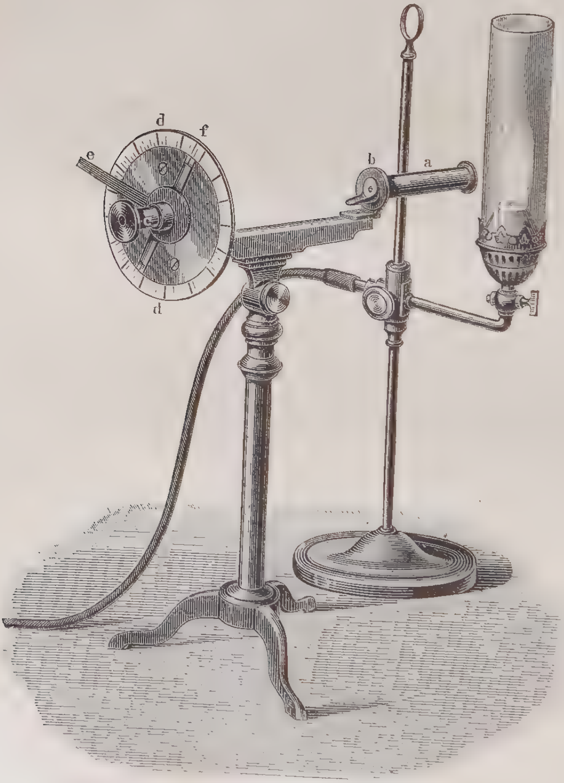


Bei Bestimmung der Circularpolarisation eines zwischen die beiden Nicols zu stellenden Körpers bestimmt man demnach gewöhnlich die Grösse des Drehungswinkels vom ursprünglich mit dem polarisirenden Nicol parallel stehenden analysirenden Nicol bis zum Auftreten der Uebergangsfarbe, oder nach Zwischenschiebung einer Doppelquarzplatte bis zur gleichen violettrothen Färbung ihrer beiden Hälften: Man hat dann die Drehung des gelben Strahles durch den eingestellten Körper ermittelt, und bezeichnet sie stets bei Vergleichung des Drehungsvermögens der Körper mit α.

Wie Quarzplatten Circularpolarisationsvermögen nach rechts oder links besitzen, so besitzen es auch viele organische Körper und deren wässrige Lösungen, z. B. Zucker, Weinsäure, Alkaloide, Terpentinöl. Die Gesetzmässigkeit der Erscheinung ist dieselbe, wie beim Quarz; es ist der Grad der Drehung für die verschiedenen farbigen Strahlen der Dicke der Schichten proportional, durch welche der linear-polarisirte Strahl hindurchgehen muss: Für Lösungen fester Körper ist der Drehungsgrad um so grösser, je dichter sie sind, je mehr wirksame Moleküle sie enthalten und natürlich je länger die Schichten sind.

Zur Bestimmung der Circularpolarisation von Flüssigkeiten bedient man sich vielfach des Mitscherlich'schen Apparates. An demselben, Fig. 95, ist in der dem Lampenlicht zugekehrten Messingröhre ein feststehendes Nicol'sches Prisma bei *a* und eine planconvexe Glaslinse bei *b* angebracht; in der gegenüber befindlichen Messingröhre ist bei *c* gleichfalls ein Nicol'sches Prisma, das sich im Centrum einer in 360° getheilten Kreisscheibe *dd* befindet und in dieser mittelst einer an der Röhre angebrachten Handhabe *e* wie die Axe in einem Wagenrade gedreht werden

Fig. 95.



kann; ein am Rohr befestigter, mit Einschnitt versehener Zeiger *f* dient dazu, um die Drehung der Röhre und damit des Prismas *c* an der Kreistheilung anzuzeigen.

Geht das Licht von der Lampe durch die Röhre mit dem polarisirenden Nicol *a* und die Linse *b*, so ist es polarisirt; es gelangt zum analysirenden Nicol *c* in der anderen Röhre, und sieht man durch diese hindurch, so wird ein verticaler schwarzer Streifen das umgekehrte Bild der Flamme, welches die Mitte des Gesichtsfeldes einnehmen soll, in zwei gleiche Theile trennen, wenn der Zeiger der Kreistheilung auf 0° oder 180° steht. Denn dann sind beide Nicols gekreuzt und kein Licht wird vom analysirenden Nicol durchgelassen. Bei jeder anderen Stellung des Zeigers an der Kreistheilung, also bei jeder Drehung des analysirenden Prismas *c* ist der schwarze Streifen gar nicht oder doch nicht in der Mitte des Sehfeldes zu bemerken und bei 90° und 270° ist das Sehfeld hell, denn die beiden Nicols liegen parallel. Nun wird eine an beiden Enden mit Glasplatten verschlossene Glasröhre, deren Längswandungen zur Abhaltung fremden Lichtes mit Hülle umgeben sind, mit der zu untersuchenden klaren Flüssigkeit gefüllt, und auf den Träger zwischen die Glaslinse *b* und das Nicol'sche Prisma *c* gelegt, so dass der polarisirte Lichtstrahl von der Linse aus durch die ganze Länge der Flüssigkeit zum Nicol'schen Prisma *c* gelangen kann. Steht der Zeiger auf 0°, enthält das Sehfeld in der Mitte einen verticalen schwarzen Streifen, so besitzt die Flüssigkeit kein Circularpolarisationsvermögen; ist der schwarze Streifen aber seitlich verrückt, oder bei keiner Drehung des analysirenden Nicols zu finden, so ist im ersteren Falle schwache, im letzteren stärkere Circumpolarisation der Flüssigkeit vorhanden. In letzterem Falle wird auch bei fortgesetzter Drehung weder hell noch dunkel zu unterscheiden sein, sondern es tritt farbiges Licht auf, dessen Färbung beim Durchgang durch den analysirenden Nicol sich nach Ordnung prismatischer Farben ändert.

Ist bei schwacher Circumpolarisation bei irgend einer Drehung des Prismas *c* noch ein schwarzer Streifen im Sehfelde, so wird es neben ihm auf einer Seite roth, auf der anderen blau sein: Man dreht das Prisma *c*, bis der schwarze Streifen wieder genau in der Mitte des Sehfeldes ist und liest den Grad der Drehung an der Kreistheilung ab. Diese Grade drücken die durch die Flüssigkeit bewirkte Drehung des gelben Lichtes aus.

Ist bei stärkerer Circumpolarisation bei keiner Drehung des Prismas c ein schwarzer Streifen zu finden, oder ist er sehr undeutlich, so dreht man das Prisma c, bis die Uebergangsfarbe im Sehfelde ist. Auch hier zeigt der Zeiger an der Kreistheilung die Grade der durch die Flüssigkeit bewirkten Drehung für gelbes Licht.

Ist die Circularpolarisation einer Flüssigkeit sehr gering, so ist sie besser mit einem Apparat zu untersuchen, in dem statt der Glaslinse b eine oben beschriebene Doppelquarzplatte eingesetzt ist. Auch hier wird die Uebergangsfarbe für die durch die Flüssigkeit bewirkte Drehung des gelben Strahles gesucht und in Graden ausgedrückt.

Eine Flüssigkeit ist rechtsdrehend, wenn der Zeiger auf 0^0 der Kreistheilung steht und die Drehung des analysirenden Nicols nach rechts erfolgen muss, um den schwarzen Streifen oder den Uebergang aus Blau in Roth in die Mitte des Sehfeldes zu bringen; sie ist linksdrehend, wenn die Drehung im entgegengesetzten Sinne stattfinden muss, um dasselbe zu erreichen. Bei Drehung nach rechts wird + oder ↻, nach links — oder ↺ vor die Gradzahl gesetzt.

Da der Grad der Drehung von Flüssigkeiten abhängig ist von ihren Dichten und der Länge ihrer Schichten, so kann ihre specifische Drehung nur ermittelt werden, wenn sie alle unter genau denselben Verhältnissen untersucht werden, und die Drehung auf eine bestimmte Drehung für einen und denselben Strahl zurückgeführt wird. Als specifische Drehung, specifisches Rotationsvermögen, bezeichnet man die in Graden ausgedrückte Drehung der Polarisationsebene des gelben Lichtes, welche eine 1 dm lange Schicht einer Flüssigkeit oder einer Lösung der zu untersuchenden Substanz ausüben würde, wenn diese Flüssigkeit oder Lösung das specifische Gewicht = 1 hätte. Ist die beobachtete Drehung der Lösung einer festen Substanz nach rechts + oder links — bis zur Uebergangsfarbe (also für den gelben Strahl) α, das specifische Gewicht der Lösung δ, die Menge der in 1 cbcm Lösung von 1 specifischem Gewicht enthaltenen festen Substanz ε, und die Länge der Lösungsschicht in Decimetern ausgedrückt λ, so ist das specifische Drehungsvermögen der gelösten Substanz $(\alpha)j$ zu berechnen nach der Gleichung

$$\frac{\alpha}{\varepsilon \,.\, \delta \,.\, \lambda} = \pm (\alpha)j.$$

Z. B. sind in 1000 cbcm Zuckerlösung 164·7 g Zucker gelöst, ist das spec. Gew. der Lösung 1·06 (δ), so ist in 1 cbcm Lösung beim spec. Gew. 1 $= \frac{164{\cdot}7}{1{\cdot}06\ .\ 1000} = 0{\cdot}155$ g (ε); die Länge der Lösungsschicht = 2 dm (λ) und die beobachtete Drehung bis zur Uebergangsfarbe 24^0 (α); daraus berechnet sich das specifische Drehungsvermögen dieses Zuckers $(\alpha)j$ zu

$$\frac{24}{0{\cdot}155\ .\ 1{\cdot}06\ .\ 2} = \frac{24}{0{\cdot}328} = 73{\cdot}2.$$

Ist die beobachtete Drehung der Lösung einer festen Substanz nach rechts oder links bis zur Uebergangsfarbe a, das Volumen der Lösung V, das Gewicht der gelösten festen Substanz in Grammen p und die Länge der Lösungsschicht in Decimetern ausgedrückt l, so ist das specifische Drehungsvermögen der gelösten Substanz $(\alpha)j$ auch so zu berechnen:

$$\frac{a\ .\ V}{l\ .\ p} \text{ oder } \frac{a}{v\ .\ l} = \pm\ (\alpha)j,$$

wo $v = \frac{p}{V} = \varepsilon\ .\ \delta$, d. h. die Menge der in 1 cbcm Lösung von 1 spec. Gew. enthaltenen Substanz in Grammen ist; z. B. sind in 1000 cbcm (V) = 143 g Substanz (p), beträgt die Länge der Lösungsschicht 2 dm (l) und die beobachtete Drehung 16^0 (a), so berechnet sich die specifische Drehung der gelösten Substanz $(\alpha)j$ zu

$$\frac{16\ .\ 1000}{2\ .\ 143} \text{ oder } \frac{16}{2\ .\ 0{\cdot}143} = 55{\cdot}9.$$

Letztere Gleichungen kommen öfter in Anwendung als erstere, da man gewöhnlich eine abgewogene Menge der Substanz löst und die Lösung auf ein bestimmtes Volumen bringt. Aus beiden Gleichungen ergiebt sich aber, dass wenn man von einer circumpolarisirenden Substanz die specifische Drehung kennt, der Gehalt einer Flüssigkeit an dieser Substanz durch Beobachtung ihrer Circumpolarisation bestimmt werden kann, wenn man nur die Länge der Flüssigkeitsschicht kennt und man überzeugt sein darf, dass nicht mehrere circumpolarisirende Körper in Lösung sind. Ist a die beobachtete Drehung und $(a)j$ die specifische Drehung, so ist $p = \frac{a}{(a)j\ .\ l}$ das Gewicht des die Drehung bewirkenden Stoffes in Grammen für 1 cbcm Lösung. Darauf beruht die technische Anwendung der Circumpolarisationsbestimmungen, für Bestimmungen von Zucker in Rübensaft, Zuckersaft u. s. w. (S. Saccharimetrie.)

Elektricität und Galvanismus. Die Erscheinung, dass Glas, Schwefel, Harz nach dem Reiben mit gewissen Stoffen leichte Körper, wie Papierstückchen, Hollundermarkkügelchen selbst aus einiger Entfernung anziehen, wird durch die in den geriebenen Körpern erregte Elektricität hervorgerufen: Diese werden durch Reibung elektrisch. Man stellt zur Erklärung dieser Erscheinung die Hypothese auf, dass alle Körper zwei verschiedene unwägbare, elektrische Flüssigkeiten in unbegrenzter Menge enthalten, eine positive Elektricität $+ E$ und eine negative Elektricität $- E$. Beide sind in nichtelektrischen Körpern in gleicher Menge mit einander verbunden; sie können getrennt werden und dann von einem Körper zum andern übergehen, zum Unterschiede von den magnetischen Flüssigkeiten, die in den Körpern gleichsam eingeschlossen aus demselben nicht heraustreten können.

Werden nichtelektrische Körper durch Reiben elektrisch, so erleidet eine ihrer verbundenen Elektricitäten einen Impuls sich nach einer gewissen Richtung hin zu bewegen, dadurch trennen sich die Elektricitäten der Oberflächentheilchen sowohl des geriebenen als des reibenden Körpers, beide ungleichen Elektricitäten werden nach entgegengesetzter Richtung hingetrieben, der eine Körper wird positiv, der andere negativ elektrisch. Wird ein Glasstab mit einer Platte von vulkanisirtem Kautschouk gerieben, so wird der erstere positiv, die letztere negativ elektrisch, wird dagegen eine Harzstange mit Tuch gerieben, so wird die erstere negativ, das letztere positiv elektrisch. Man spricht daher auch von Glas- und Harzelektricität, Glaselektricität ist die positive, Harzelektricität die negative genannt. Viele Körper werden aber beim Reiben nicht merkbar elektrisch; das hat seinen Grund nicht darin, dass ihre gebundenen Elektricitäten durch Reiben nicht getrennt werden, sondern dass sie die in ihnen getrennt werdenden Elektricitäten sogleich wieder an ihre Umgebung abgeben. Nur solche Körper werden daher beim Reiben elektrisch, welche wie Glas, Harz, Schwefel die in ihnen sich häufende Elektricität festhalten, also Nichtleiter der Elektricität oder Isolatoren sind; dagegen werden es solche nicht, welche wie Holz, Kohle, Metalle die Elektricität sogleich an andere Körper abgeben, also Leiter der Elektricität sind; diese können nur so lange elektrisch bleiben, als sie isolirt, d. h. von Nichtleitern ganz umgeben sind. Werden demnach zwei Isolatoren mit einander gerieben, so werden sie beide elektrisch und bleiben es auch nach dem Aufhören des Reibens; werden nicht isolirte Leiter mit einander gerieben, so werden sie gar nicht elektrisch; wird aber ein Isolator mit einem Leiter gerieben, so wird der erstere in dem Maasse elektrisch werden und auch nach dem Reiben bleiben, als der letztere an Elektricität an seine Umgebung abgegeben hat.

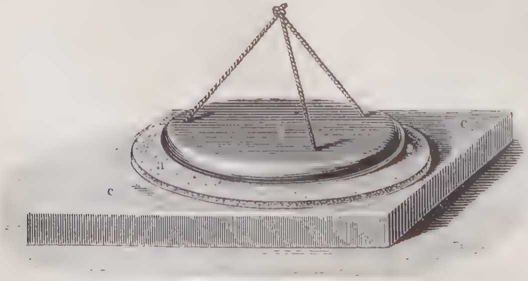
Gleichnamige Elektricitäten stossen sich ab, ungleichnamige ziehen sich an, daher stösst ein mit $+ E$ geladener Körper einen leichten oder schwebenden positiv elektrischen Körper ab, zieht aber einen ebensolchen negativ elektrischen an, und umgekehrt. Anziehung resp. Abstossung zweier elektrischer Körper erfolgt nach diesem Gesetz so regelmässig, dass sich leicht die Art der freien Elektricität eines Körpers prüfen lässt, wenn man ihn nur einem andern mit bekannter Elektricität geladenen nähert, sie werden lediglich durch Wechselwirkung ihrer freien Elektricitäten bedingt. Bei der Anziehung zweier elektrischer Körper haben ihre ungleichnamigen Elektricitäten das Bestreben sich zu verbinden; bei genügender Annäherung erfolgt diese Vereinigung auch und beide Körper werden, sofern sie Leiter und gleich stark elektrisch waren, nach der Berührung unelektrisch sein.

Die Anziehung eines nichtelektrischen Körpers durch einen elektrischen beruht nicht auf Wechselwirkung zwischen freien Elektricitäten, sondern auf der Wirkung freier Elektricität auf verbundene; es werden die in einem nichtelektrischen Leiter enthaltenen verbundenen Elektricitäten beim Annähern eines elektrischen Körpers getrennt, es wird jener Leiter durch Vertheilung seiner gebundenen Elektricitäten elektrisch. Nähert man einem isolirten Leiter einen positiv elektrischen Körper, so wird in jenem die angezogene $- E$ an der Oberfläche seiner dem positiv elektrischen Körper zugekehrten Seite, seine abgestossene $+ E$ an der Oberfläche seiner entgegengesetzten Seite sich ansammeln, und umgekehrt wird es sein, wenn dem isolirten Leiter ein negativ elektrischer Körper genähert wird. Ein solcher durch Vertheilung elektrisch gemachter Körper wird also auch von dem ihn elektrisch gemacht habenden Körper bei genügender Annäherung angezogen, er wirkt selbst wieder vertheilend auf die verbundenen Elektricitäten anderer ihm genäherter Körper, und er verliert seine Elektricität wieder, wenn der seine Elektricitäten getrennt habende Körper entfernt wird, seine ungleichnamigen Elektricitäten sich wieder vereinigen.

Nicht nur bei unmittelbarer Berührung, sondern auch auf grössere Entfernungen hin kann von einem elektrischen Körper freie Elektricität zu einem andern übergehen. Ist letzteres der Fall, so beobachtet man einen elektrischen Funken; aus einem geriebenen Glasstab springt ein solcher Funken zu einem ihm genäherten Leiter unter knisterndem Geräusch. Dabei kommt es auf die Leitungsfähigkeit der Körper und auf die Grösse ihrer Oberfläche an; je grösser beide sind, um so leichter, vollständiger und aus um so grösseren Entfernungen tritt die Elektricität aus einem in den anderen Körper über. Damit also ein isolirter Leiter seine Elektricität ganz verliere, muss man ihn einem andern von verhältnissmässig grosser Oberfläche nähern, z. B. einem Metallstab, der mit dem Fussboden und dadurch mit der ganzen Erdoberfläche in Verbindung ist, auf der sich die übergegangene Elektricität spurlos verliert, weil sie sich über eine so grosse Oberfläche gleichmässig vertheilt. Wenn übrigens ein elektrischer Körper auch noch so gut isolirt ist, so verliert er seine Elektricität doch allmälig auch ohne Annäherung eines andern Leiters, seine Elektricität zerstreut sich in der Luft oder geht in den Boden über; denn selbst die besten Isolatoren sind nicht absolut leitungsunfähig und der Verlust durch die Luft rührt grösstentheils von dem in ihr enthaltenen Wasserdampf, einem guten Leiter, her, er ist in trockner Luft geringer als in feuchter.

Um grössere Mengen Elektricität durch Reibung zu entwickeln, werden Elektrophor und Elektrisirmaschine angewendet.

Fig. 96.



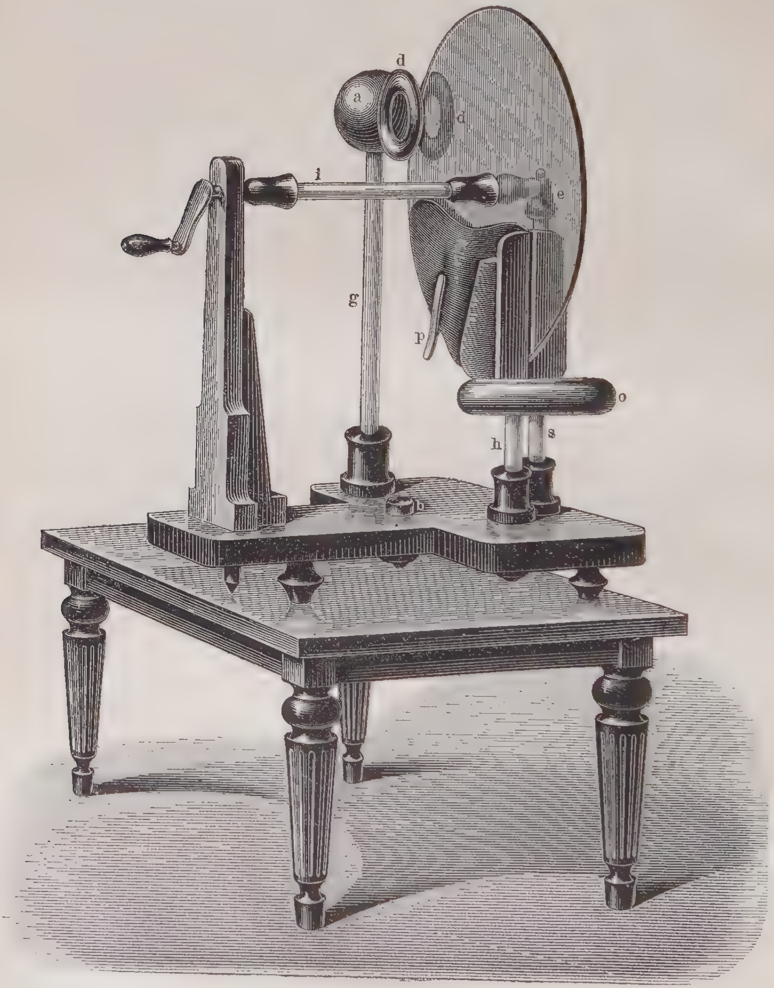
Das Elektrophor, Fig. 96, besteht aus einem ebenen Harzkuchen (5 Th. Schellack, 1 Th. Wachs oder Terpentin), oder einer Platte aus gehärtetem Kautschouk *a*, die auf gut leitender Unterlage, einer Metallplatte oder einem mit Stanniol überzogenen Brett *c*, ruhen und mit einem, an seidenen Schnüren hängenden

Zink- oder Messingdeckel *b* bedeckt sind. Wird die Oberfläche des Harzkuchens durch wiederholtes Schlagen mit Pelzwerk negativ elektrisch gemacht, dann der Deckel darauf gelegt, so wirkt die $-E$ des Kuchens vertheilend auf die bis dahin verbundenen Elektricitäten im Deckel: Die $+E$ wird angezogen und sich daher im unteren Theil, die $-E$ aber abgestossen und im oberen Theil des Deckels ansammeln. Beim Berühren des Deckels mit einem Finger wird alle $-E$ abgeleitet werden und der Deckel wird nur noch $+E$ enthalten, die durch $-E$ des Kuchens gebunden ist, so lange er auf letzterem liegt. Wird der Deckel aber an den Schnüren vom Kuchen abgehoben, so wird seine $+E$ frei und bei Berührung mit einem Finger wird auch sie abgeleitet.

Immerhin könnte durch das Schlagen des Kuchens mit Pelzwerk nur eine begrenzte Menge $-E$ auf demselben entwickelt werden, da sie schliesslich wieder zur $+E$ des Pelzes übergehen wird. Beim Elektrophor liegt nun aber der Kuchen auf einer leitenden Unterlage; es wirkt die im Harzkuchen erzeugte $-E$ vertheilend auf die verbundenen Elektricitäten in der Unterlage, ihre $-E$ wird abgestossen und vertheilt sich auf der Erdoberfläche, ihre $+E$ aber wird an ihrer dem Kuchen zugewendeten Oberfläche angehäuft, durch die $-E$ des Kuchens angezogen. Die $+E$ der Unterlage zieht ihrerseits wieder die $-E$ des Kuchens an und bindet so auf dem Kuchen eine viel grössere Menge $-E$, als sie ein isolirter Kuchen mit Pelz geschlagen halten kann. Dadurch ist denn auch eine entsprechend grössere Menge der getrennten Elektricitäten in dem aufgelegten Deckel enthalten; wenn man diesem den Finger nähert, sieht man einen nicht kleinen Funken überspringen, und wenn man ihn zugleich mit der Unterlage berührt, so erhält man einen viel stärkeren Schlag oder Stoss, als wenn man nur den Deckel allein berührte: Die angehäufte grössere Menge $-E$ des Deckels und die frei werdende angehäufte grössere Menge $+E$ der Unterlage gehen durch den Körper als Leiter zu einander über.

Die Elektrisirmaschine, Fig. 97, besteht aus einem zu reibenden Körper, einem Reibzeuge und einem isolirten Leiter; gewöhnlich sind Scheibenmaschinen im Gebrauch. Eine vertical stehende Glasscheibe ist mit einer gläsernen Umdrehungsaxe *i* versehen; letztere ruht mit einem Ende *e* auf einem Glasfuss *s*, mit dem anderen auf einer Holzstütze. Beim Drehen der Scheibe bewegt sie sich zwischen dem Reibzeug, das auf einer Glassäule *h* ruht und aus einem gabelförmigen Holzstück besteht, in dem auf jeder seiner beiden inneren Seiten ein mit Metallamalgam (1 Th. Zinn, 1 Th. Zink und 2 Th. Quecksilber) bestrichenes Lederkissen sich befindet; an beiden Kissen sind auswärts noch mit Schellackfirniss überzogene Wachstaffetlappen befestigt, damit die beim Drehen der Scheibe durch Reibung an den amalgamirten Lederkissen erzeugte $+E$ nicht von der Glasscheibe ent-

Fig. 97.



weicht, sondern zu dem Conductor *a* übergehen kann. Auch ist aussen am Holzgestell des Reibzeuges ein Metallstreifen eingelassen, der die beim Reiben der Glasscheibe im Reibzeug erzeugte $-E$ zu einem damit verbundenen kleineren metallenen Conductor *o* überführt. Der Conductor *a* ist eine auf einer Glassäule *g* ruhende Hohlkugel von Messingblech, in der mehrere Blechhülsen eingelöthet sind; in eine dieser Blechhülsen wird auf der der Scheibe zugekehrten Seite des Conductors eine Saugvorrichtung gesteckt, welche die auf der Glasscheibe durchs Reiben frei gemachte $+E$ an sich zieht und auf den Conductor überträgt. Solche Saugvorrichtung besteht aus einem eckigen Metallstab, an dem zwei polirte Holzringe sich befinden; sie sind an der Innenseite, da wo die sich drehende Glasscheibe sich zwischen ihnen bewegt, mit Stanniolstreifen beklebt, die auch mit dem Metallstab in Verbindung stehen und aus denen eine Reihe feiner Nadelspitzen gegen die Scheibe gerichtet hervorragen.

Die beim Drehen der Glasscheibe zwischen den Reibkissen positiv elektrisch gewordenen Stellen der Scheibe kommen so zwischen die Holzringe, die $+E$ der Scheibe wirkt vertheilend auf die gebundenen Elektricitäten der Spitzen; ihre $+E$ wird abgestossen und auf den Conductor *a* getrieben, während ihre und des Conductors $-E$ durch die Spitzen auf die Scheibe strömt, um diese wieder in den natürlichen Zustand zu versetzen. So wird der Conductor *a* mit $+E$ geladen; damit aber deren Menge sich fort und fort mehren kann, muss die auf dem Reibzeug sich in gleicher Menge ansammelnde $-E$ von diesem abgeleitet werden, und das geschieht am einfachsten dadurch, dass man das Reibzeug mit dem Boden oder einer grossen Metallmasse in Verbindung setzt. Wird dagegen der Conductor *a* mit dem Boden in leitende Verbindung gebracht, so sammelt sich $-E$ auf dem Conductor *o* des Reibzeuges, und wird endlich der Conductor *a* mit dem Conductor *o* mittelst eines Metalldrahtes in Verbindung gesetzt, so gehen die beiden ungleichnamigen Elektricitäten wieder zu einander über, verbinden sich, und beide Conductoren bleiben unelektrisch. In die Nähe des positiv geladenen Conductors gebrachte isolirte positiv elektrische Körper werden mehr oder weniger stark, in grösseren oder kleineren Entfernungen abgestossen, dagegen isolirte negativ elektrische Körper angezogen, und zwar verhalten sich Anziehungen und Abstossungen, wie die Dichtigkeit der auf einander wirkenden

Elektricitäten, und umgekehrt wie das Quadrat ihrer Entfernung. Genügend genähert geht die Elektricität vom Conductor zum Leiter unter Funkenerscheinung über.

Freie Elektricität ist in jedem isolirten Leiter, also auch im Conductor der Elektrisirmaschine nur auf der Oberfläche, nicht auch in seinem Innern verbreitet; denn sobald einem isolirten Leiter freie Elektricität mitgetheilt wird, so werden sich die einzelnen Theilchen dieser Elektricität vermöge ihrer gegenseitigen Abstossung möglichst weit von einander zu entfernen streben, also auf der Oberfläche der Körper sich verbreiten. Ist nun an dieser Oberfläche eine Spitze angebracht, so wird die freie Elektricität sich hauptsächlich in dieser ansammeln und eine grosse Dichtigkeit erhalten. Je dichter aber die Elektricität ist, je mehr Spannung besitzt sie, desto eher wird sie den Widerstand, welchen ihr die isolirende trockne Luft bietet überwinden und auf andere Leiter übergehen; daher strömt die Elektricität aus Spitzen sehr leicht aus, aus ihnen lassen sich kräftige elektrische Funken ziehen. Will man solche aus dem Conductor *a* der Elektrisirmaschine ziehen, so steckt man in seine der Glasscheibe gegenüber liegende Seite ein wenig hervorragendes Messingstäbchen, das mit einem schwach gekrümmten Stückchen Messingblech am herausragenden Ende versehen ist; beim Annähern eines Fingers wird aus diesem Stäbchen dann die Elektricität zu dem Finger unter Funkenbildung übergehn.

Durch den elektrischen Funken wird namentlich in der Gasanalyse die chemische Verbindung gewisser Gase herbeigeführt. Geht der elektrische Funken vom Conductor zu einem Leiter durch ein Gemenge von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff, so vereinigen sich beide Gase unter Verpuffen zu Wasser, wenn der Funken auch nur durch einen kleinen Theil des Gasgemenges schlug (s. Wasser).

Wird ein positiv elektrischer Körper mit einem negativ elektrischen durch einen Leiter in Verbindung gesetzt, so gehen die Elektricitäten durch den Leiter zu einander über, es entsteht ein elektrischer Strom. Werden entgegengesetzt elektrische Körper, z. B. die geladenen Conductoren einer in Ruhe befindlichen Elektrisirmaschine, mit einander durch einen Leitungsdraht verbunden, so werden die Elektricitäten beider Conductoren rasch die Leitungsdrähte durchströmen und sich vereinigen, es entsteht ein momentaner elektrischer Strom; werden aber die beiden Conductoren einer in Thätigkeit befindlichen Elektrisirmaschine mit einander verbunden, so wird ihnen in dem Maasse wieder Elektricität zugeführt, als sie solche abgeben, es entsteht ein continuirlicher elektrischer Strom. Dieser ist freilich nur schwach, weil eine Elektrisirmaschine wohl Elektricität von hoher Spannung, aber in zu geringer Menge erzeugt. Einen stärkeren elektrischen Strom erhält man mittelst der Volta'schen Säule und anderer nach ihr construirter Apparate, welche wenig gespannte, aber in kurzer Zeit viel Elektricität entwickeln. In der Volta'schen Säule wird Elektricität entwickelt durch Berührung gewisser Metalle und Flüssigkeiten, und diese Elektricität heisst zum Unterschiede von der durch Reibung erzeugten galvanische Elektricität; strömt sie durch einen Leiter so entsteht ein galvanischer Strom.

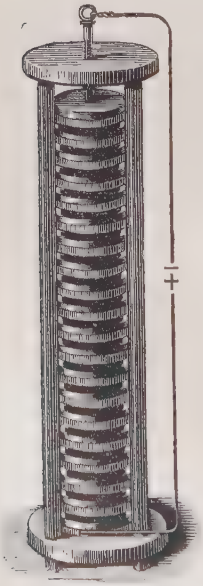
Ludwig Galvani in Bologna beobachtete 1789 das Zucken eines Froschschenkels, welcher mit metallenem Haken an ein eisernes Geländer gehängt war; er meinte, dass dieses Zucken durch eine Flüssigkeit veranlasst würde, welche in den Nerven befindlich von diesen durch die eiserne Leitung zu den Muskeln des Schenkels überströme. Diese sog. Galvanische Flüssigkeit wurde aber nicht mehr als Ursache der Erscheinung angesehen, als Volta zu Pavia das Zucken des Schenkels besonders stark auftreten sah, wenn der die Nerven und Muskeln verbindende Leitungsdraht nicht aus einem Metall, sondern aus zwei verschiedenen, mit einander in Berührung befindlichen Metallen bestand. Volta schloss, dass durch den Contact der beiden Metalle Elektricität erzeugt werde, diese in den Froschschenkel übergehe und dadurch ihr Zucken veranlasse. Nach Volta's Contacttheorie über die Erzeugung galvanischer Elektricität war bei der Berührung verschiedener Metalle eine besondere Kraft, die elektromotorische Kraft, thätig, welche die gebundene Elektricität der Metalle zu trennen, die getrennten Elektricitäten in Bewegung zu setzen vermöge; bei der Berührung von Zink und Kupfer gehe die $+E$ auf das Zink, die $-E$ auf das Kupfer über, und dabei würden die Zuckungen der Froschschenkel auch hervorgerufen.

Schon Volta hatte aber erkannt, dass bei gleichzeitiger Anwendung von Platten verschiedener Metalle und mit Salzlösung oder verdünnter Schwefelsäure getränkten Papierscheiben die elektrische Spannung in den Platten grösser ist, als bei Berührung zweier Metalle allein; eine Erklärung gab er dafür nicht, sie wurde erst später gefunden, als durch Versuche festgestellt war, dass nicht an der Berührungsstelle der beiden Metalle, sondern an der zwischen Metall und Flüssigkeit die elektromotorische Kraft thätig sei: Zink wird in Berührung mit reinem, noch mehr mit gesäuertem Wasser — elektrisch, ebenso Kupfer, nur viel weniger als Zink, Platin dagegen wird damit schwach + elektrisch. Bezeichnet man die elektrische Ladung, welche Kupfer in Berührung mit stark verdünnter Schwefelsäure annimmt = — 1, so ist etwa

— 10 die elektrische Ladung welche Zink
— 5 „ „ „ „ Eisen
+ 2·5 „ „ „ „ Platin

in Berührung mit derselben Säure annimmt. Auch Volta entwickelte in der nach ihm genannten Säule durch Berührung verschiedener Metalle mit einer Flüssigkeit galvanische Elektricität.

Fig. 98.



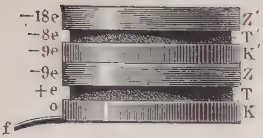
Die Volta'sche Säule, Fig. 98, besteht aus einer Anzahl Plattenpaaren von Kupfer und Zink, zwischen welchen eine etwas kleinere, mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzlösung getränkte Pappe oder Tuchscheibe liegt; je eine Combination von einer Kupfer-Tuch-Zinkscheibe heisst ein Volta'sches Element. Die elektrische Spannung eines Elementes ist zwar nur gering; allein wenn mehrere, oder gar viele solcher Elemente vertical auf einander gelegt zur Säule aufgebaut werden, so steigt die elektrische Spannung bedeutend. Ist wie in Fig. 99 gezeichnet ist, die Kupferplatte des untersten Elementes *K* mit dem Boden durch einen Kupferdraht *f* in Verbindung gesetzt, so wird ihr alle freie Elektricität entzogen, die elektrische Ladung der Tuchscheibe *T* wird $+ e$, wenn e die elektrische Differenz zwischen dem Kupfer und der Flüssigkeit bezeichnet, und die elektrische Ladung der darüber liegenden Zinkplatte *Z* wird $-9e$, da die Zinkplatte um $10\,e$ mehr negativ elektrisch ist, als die sie berührende Flüssigkeit der

Tuchscheibe. Kommt nun auf dieses erste Volta'sche Element ein zweites, seine Kupferplatte K^1 auf die Zinkplatte des ersten, so geht $-E$ von der Zinkplatte des ersten Elementes auf das zweite obere Volta'sche Element über, während eine gleiche Menge $+E$ durch den Leitungsdraht f der Kupferplatte des ersten Elementes entweicht. Diese abströmende Elektricität wird aber wieder ersetzt, weil die elektromotorische Kraft zwischen der Flüssigkeit der Tuchscheibe des ersten Elementes und der beiden sie berührenden Metallplatten thätig ist, der elektrische Zustand des unteren Elementes bleibt unverändert, seine Zinkplatte behält zunächst noch die elektrische Ladung $-9e$; aber von dieser strömt allmälig so viel $-E$ zu dem oberen Element, dass auch seine Kupferplatte K^1 die Ladung $-9e$ annimmt und in Folge dessen

seine Tuchplatte T^1 die Ladung $-9e + e = -8e$
„ Zinkplatte Z^1 „ „ $-8e - 10e = -18e$

erhält.

Fig. 99.



Die $-E$ der Zinkplatte des zweiten Elementss ist also doppelt so gross als die $-E$ der Zinkplatte des ersten u. s. w. Sind n Volta'sche Elemente in angegebener Ordnung auf einander gelegt, und ist die unterste Kupferplatte ableitend berührt, so wird die negativ elektrische Ladung der obersten Zinkplatte n mal so gross, als die eines einzelnen Elementes sein.

Die aus Elementen aufgebaute Säule wird gewöhnlich zwischen drei vertical stehenden Glasstäben aufgestellt, die oben und unten in einem trocknen Holzbrett befestigt sind; mit den beiden Enden der Säule sind Kupferdrähte verbunden. Das obere Zinkende einer solchen Volta'schen Säule ist — elektrisch und heisst negativer Pol, das untere Kupferende ist + elektrisch und heisst positiver Pol; sind beide Pole isolirt, oder ist auch nur der eine isolirt und der andere ableitend berührt, so ist die Säule offen. Den Polen einer isolirten offenen Säule lassen sich um so kräftigere elektrische Funken entziehen, je grösser die Anzahl der Plattenpaare ist. Sind aber beide Pole der Säule durch Berührung ihrer beiden Enddrähte in leitende Verbindung gesetzt, so ist die Säule geschlossen; vom + Pol strömt $+E$ durch den Schliessungsbogen fortwährend nach dem — Pol, und umgekehrt durchströmt von diesem $-E$ den Schliessungsbogen in entgegengesetzter Richtung; es entsteht ein continuirlicher galvanischer Strom, weil in der Säule selbst, durch Wechselwirkung zwischen der Flüssigkeit und den Metallen veranlasst, beständig $+E$ dem + Pol, $-E$ dem — Pol zuströmt.

Zur Erzeugung galvanischer Ströme dienen häufig Apparate, welche nach dem Princip der Volta'schen Säule construirt, aber bequemer als diese zu verwenden sind, namentlich auch einen Strom von constanter Stärke liefern, den die Volta'sche Säule nicht giebt. In solchen constanten Batterien ist das negativ elektrisch werdende Metall in eine andere Flüssigkeit getaucht, als das positiv elektrisch werdende, die Flüssigkeiten sind durch eine poröse Scheidewand, thierische Blase, häufiger durch einen Thoncylinder, eine Thonzelle, getrennt. Zink ist als positives Metall stets in verdünnte Schwefelsäure eingetaucht; als negatives Metall gilt in der Becquerel'schen oder Daniell'schen Batterie Kupfer, eingetaucht in concentrirte Kupfervitriollösung, in der Grove'schen Platin, eingetaucht in concentrirte Salpetersäure, in der Bunsen'schen ist statt des Metalles Kohle genommen, ebenfalls in Salpetersäure eingetaucht. Metalle und Säuren finden sich getrennt in einem oben offenen Glasgefässe, das Ganze heisst ein Becher oder Element, und werden mehrere Elemente mit einander durch Leitungsdrähte verbunden so entsteht eine Batterie.

Fig. 100.

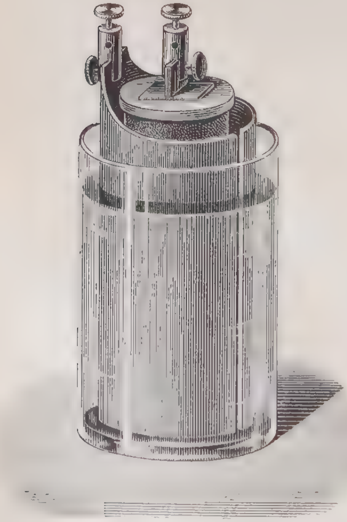
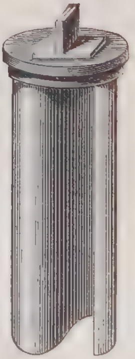


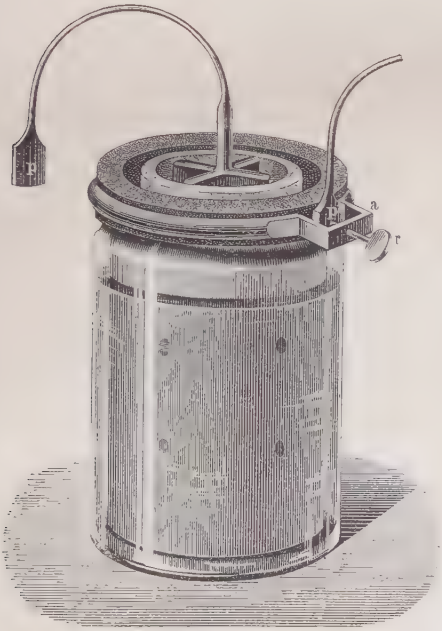
Fig. 101.



Bei den Grove-schen Elementen, Fig. 100 und 101, enthält das äussere Glasgefäss verdünnte Schwefelsäure (1 : 10), in diese getaucht einen unten und oben offenen Zinkcylinder, der oben am Rande mit einer messingenen Schraubenklemme versehen ist, durch die ein Metalldraht gesteckt werden kann. In diesem Zinkcylinder steht die poröse Thonzelle, die mit concentrirter Salpetersäure gefüllt ist, und in diese taucht Platinblech, welches unterhalb des thönernen oder hölzernen Deckels der Thonzelle an einem Stückchen Kupferblech befestigt ist; dieses geht durch den Deckel hindurch, und trägt über demselben eine Schraubenklemme, in welche ein Leitungsdraht, ein mit Seide umsponnener Kupferdraht, gesteckt werden kann. Eine ähnliche Schraubenklemme sitzt oben am Rande des Zinkcylinders; die Schraubenklemmen dienen zur Verbindung der einzelnen Elemente.

Die Bunsen'schen Elemente, Fig. 102, haben ähnliche Form; der innere Zinkblock ist im Querschnitt kreuzförmig, oben mit einem kupfernen Leitungsdraht versehen, welcher in einer Platte *p* endigt. Er steht in verdünnte Schwefelsäure eingetaucht in einer porösen Thonzelle; diese ist von einem harten, gewöhnlich aus Gaskohle gefertigten, unten und oben offenen Kohlencylinder umschlossen, welcher in concentrirte Salpetersäure eintaucht und oben von einem Messingringe umfasst ist. Er ist bei *a* mit einer Schraube *r* versehen, in welche die Endplatte p^1 eines kupfernen Leitungsdrahtes gesteckt werden kann.

Fig. 102.



Bei Zusammenstellung solcher Elemente zu einer Batterie wird immer der Zinkcylinder des einen Elementes mittelst Kupferdrahts mit dem Platinblech, resp. dem Messingrande des Kohlencylinders des anderen Elementes verbunden, und nach der Verbindung aller Elemente eine Batterie erhalten, deren eines Ende vom Zink ausgeht, der negative Pol, deren anderes Ende vom

Platin resp. von der Kohle ausgeht und der positive Pol ist. Bei der Vereinigung beider Pole durch einen Leiter ist die Batterie geschlossen, es entsteht ein galvanischer Strom, es strömt gleichviel $+$ und $-E$ nach entgegengesetzter Richtung durch den Leitungsdraht.

Die Stärke des galvanischen Stromes ist in allen Theilen des Leitungsdrahtes gleich, proportional der Menge von Elektricität, welche in einer Zeiteinheit durch den Querschnitt des Leiters fliesst; sie ist nach dem Ohm'schen Gesetz der Summe von elektromotorischen Kräften proportional, welche zwischen den Metallen und den Flüssigkeiten thätig sind. Die Stromstärke wird jedoch von der Länge des Stromweges und von gewissen Widerständen beeinflusst; sie ist nach dem Ohm'schen Gesetz der Länge des vom Strom durchlaufenen Weges und auch dem Widerstand umgekehrt proportional, den der Strom einmal im Leitungsdraht zwischen den beiden Polen, zum andernmal innerhalb der Säule oder Batterie selbst findet, der hauptsächlich von den Flüssigkeitsschichten herrührt, den der Strom durchlaufen muss, um in jedem einzelnen Elemente von einer Metallplatte zur gegenüber stehenden zu gelangen.

Die Stromstärke, welche ein einzelnes Element liefert, ist $s = \frac{e}{\lambda + l}$, wenn e die elektromotorische Kraft, λ der Leitungswiderstand in dem Element und l der Leitungswiderstand im Schliessungsbogen ist; wenn n Elemente zur Batterie verbunden sind, so ist die elektromotorische Kraft ne, der Widerstand in den Elementen $n\lambda$, aber der Widerstand im Schliessungsbogen unverändert l also

$$s = \frac{ne}{n\lambda + l}.$$

Ist daher der Schliessungsbogen ein kurzer, dicker Metalldraht, in dem der Widerstand sehr gering ist im Vergleich zum Widerstand in den Elementen selbst, so wird die Stromstärke eines Elementes nicht grösser, als die von n Elementen sein. Es gewährt die Vermehrung der Elemente dann keinen Vortheil. Ist dagegen bei Anwendung eines dünnen langen Metalldrahtes als Schliessungsbogen in diesem der Widerstand zu dem eines Elementes verhältnissmässig gross, so wächst die Stromstärke mit der Anzahl von Elementen, es wird durch Vermehrung der Elemente eine Vergrösserung der Stromstärke erreicht.

Auch die Vergrösserung der Oberfläche der Platten eines Elementes verursacht eine Vermehrung der Stromstärke, jedoch nur, wenn der Leitungswiderstand im Schliessungsbogen klein gegen den Leitungswiderstand in dem Element selbst ist. Ist die Stromstärke für ein Plattenpaar eines Elementes

$$s = \frac{e}{\lambda + l}$$

so wird, wenn die Oberfläche des Plattenpaares n mal so gross wird, der Leitungswiderstand zwischen den Platten des Elementes selbt n mal kleiner sein, weil der Querschnitt der Flüssigkeit, durch welche der Strom hindurchgehen muss, n mal grösser geworden ist. Die Stromstärke wird also sein

$$s^1 = \frac{ne}{\lambda + nl};$$

erst dann, wenn der Leitungswiderstand im Schliessungsbogen $= o$ wäre, würde die Stromstärke der Oberfläche der Plattenpaare der Elemente ganz genau proportional sein.

Die Stärke eines galvanischen Stromes lässt sich aus seinen Wirkungen ermessen, welche er auf viele chemische Verbindungen, auf Elektrolyte, äussert, z. B. aus seiner Wirkung auf angesäuertes Wasser, das durch den Strom in seine Elemente, in Knallgas, ein Gemisch von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff zerlegt wird; je mehr in einer gewissen Zeiteinheit durch den Strom von diesem Gasgemisch aus Wasser gebildet wird, je stärker ist der Strom. Gewöhnlich nimmt man als Einheit der Stromstärke einen Strom an, der in einer Minute einen Cubikcentimeter Knallgas von 0^0 und 760 mm Druck aus Wasser bildet. Dieser Zusammenhang zwischen Stromstärke und chemischer Wirkung zeigt, dass die Leitung eines Stromes durch ein Elektrolyt lediglich durch die Zersetzung desselben vermittelt wird. Es ist als elektrolytisches Gesetz von Faraday der Satz hingestellt, dass die Stromstärke der chemischen Wirkung proportional sei.

Auf diese Wirkung, die Zersetzung chemischer Verbindungen durch den galvanischen Strom, gründet sich die chemische Theorie der Kette, die von de la Rive, Becquerel, Faraday aufgestellt wurde. Ihr zufolge ist die Elektricitätsentwicklung in der Kette, der Säule, nicht die Folge der Berührung zweier Metalle, wie es nach der Contacttheorie angenommen wurde, sondern die Folge einer vorhergegangenen chemischen Wirkung, welche die

Flüssigkeit der Säule auf das eine Metall ausübt; auch die elektrische Spannung an den Polen eines einfachen Volta'schen Elementes ist nach dieser Theorie die Folge einer vorhergegangenen chemischen Wirkung, welche die Flüssigkeit der Tuchscheibe auf ein Metall ausübt, und selbst dann, wenn Volta'sche Elemente construirt sind, bei deren Schliessung eine chemische Zersetzung einer besonderen Flüssigkeit nicht vorkommt, die doch aber einen galvanischen Strom liefern, ist der Strom die Folge einer chemischen Wirkung: Der Sitz der elektromotorischen Kraft ist nicht die Berührungsstelle der beiden Metalle, sondern die der Metallflächen mit einer Flüssigkeit; der Zersetzung dieser letzteren, ihrer Elektrolyse, geht ein elektrischer Spannungszustand der Metalle vorauf, hervorgerufen in Folge ihrer ungleichen chemischen Anziehung für die Elemente der zersetzt werdenden Flüssigkeit, dem Elektrolyt. Alle metallischen Flächen sind nun aber in gewöhnlicher Luft stets mit einer dünnen condensirten Gas- oder Flüssigkeitsschicht umhüllt, und diese wirkt ebenso elektricitätserregend, als andere flüssige Elektrolyte.

Der Vorgang der Elektricitätserregung in einem Volta-schen Element ist nach einer von Schönbein aufgestellten Theorie etwa folgender: Eine Zinkplatte wird halb in Wasser getaucht elektrisch erregt, sie übt eine chemische Anziehung auf den mit $-E$ beladenen Sauerstoff des Wassers aus, so dass sich dieser dem Zink zukehrt; die $+E$ der dem Wasser zunächst liegenden Stellen des Zinks wird durch die $-E$ des Sauerstoffs gebunden, und die $-E$ jener Zinkstellen geht nach dem aus dem Wasser hervorragenden Ende des Zinks. Der positiv elektrische Wasserstoff eines mit dem Zink in Berührung befindlichen Wassertheilchens ist vom Zink abgewendet, an dasselbe lagert sich das folgende Wassertheilchen mit ihm zugewendeter $-E$ und abgewendeter $+E$ u. s. f.; eine chemische Vereinigung zwischen Sauerstoff und Metall, und eine Abscheidung von Wasserstoff erfolgt noch nicht, die Elektricität der Wassertheilchen ist nur erregt. Wird nun am Ende der elektrisch erregten Wassersäule eine Metallplatte halb in das Wasser getaucht, so bindet die $+E$ des letzten Wasserstoffatoms die $-E$ der ihr zunächst liegenden Theilchen der Metallplatte, und die $+E$ derselben begiebt sich nach den aus dem Wasser hervorragenden Stellen; immer jedoch ist die Elektricität nicht in Bewegung, nur erregt, in Spannung. Sobald aber die zuletzt eingetauchte

Metallplatte mit der Zinkplatte verbunden wird, so vereint sich die freie $+E$ der ersteren mit der $-E$ der letzteren, ebenso die $+E$ der im Wasser befindlichen Stellen des Zinks mit der $-E$ des benachbarten Sauerstoffatoms, das sich mit dem Zink zu Zinkoxyd verbindet. Ferner vereinigt sich die $+E$ des ersten Wasserstoffatoms mit der $-E$ des benachbarten Sauerstoffatoms des zweiten Wassertheilchens, es entsteht Wasser u. s. f., bis zuletzt die $+E$ des letzten Wasserstoffatoms sich mit der $-E$ der benachbarten Metallplattentheilchen verbindet und so unelektrischer Wasserstoff frei wird. Dann lagern sich gleich die neugebildeten Wassertheile durch die Wirkung des Zinks wieder um, und der Process beginnt von Neuem.

Von der Wirkung des galvanischen Stromes auf chemische Verbindungen, der Theorie der Elektrolyse, wird später die Rede sein.

Durch den galvanischen Strom wird der durchströmte Körper auch mehr oder weniger erwärmt, und zwar ist für Metalldraht durch Versuche ermittelt worden, dass die Wärmeentwicklung dem Leitungswiderstande der Drähte und dem Quadrat der Stromstärke direct proportional ist. Durch einen genügend starken Strom wird sogar der durchströmte Metalldraht zum Glühen gebracht, und zwar zeigt nach Versuchen ein Draht bei jeder Länge dieselbe Glüherscheinung bei gleicher Stromstärke, es muss die Stromstärke nur dem Durchmesser des Drahts proportional sein, wenn man denselben Grad des Glühens hervorrufen will. Anwendung von diesem galvanischen Glühen von Metalldrähten macht man in der Chirurgie und zur Entzündung von Sprengladungen.

Chemische Eigenschaften der Körper.

Da die chemischen Eigenschaften der Körper, wie schon S. 2 erörtert ist, sich nur dann beobachten lassen, wenn sie aufhören das zu sein was sie bisher waren, so bedingt die Ermittlung derselben stets eine stoffliche Veränderung der Körper, ihre Zerlegung in einfachere Stoffe, oder ihre Vereinigung mit anderen Körpern.

Element. Nicht alle auf ihre chemischen Eigenschaften geprüften Körper haben sich bisher in einfachere, materiell verschiedene Stoffe zerlegen lassen; sie sind es, welche Grundstoffe oder Elemente genannt werden und so lange als solche gelten müssen, bis ihre Zerlegung einmal gelingt. Von den bekannten 64 Elementen finden sich einige, wie Gold, Platin fast nur frei, nicht mit anderen Elementen verbunden; andere kommen frei und verbunden vor wie Sauerstoff, Stickstoff, Silber, Kupfer, viele aber finden sich nur in Verbindung mit anderen, wie Chlor, Phosphor, Aluminium, Silicium; ein Element hat sogar noch nicht aus seinen Verbindungen abgeschieden werden können, das Fluor. Viele Elemente sind sehr verbreitet in der Natur, wie Sauerstoff, Wasserstoff, Aluminium, Silicium, Natrium, andere treten, wenngleich nicht selten, doch stets in geringen Mengen auf, wie Jod, Lithium, wieder andere aber sind selten und finden sich nur an wenigen Orten, in einzelnen ganz bestimmten Verbindungen. Verhältnissmässig wenige Elemente bilden die Bestandtheile der aus dem Thier- und Pflanzenreiche abstammenden, oder aus ihnen künstlich darzustellenden Körper. Es sind Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, in kleinen Mengen auch Schwefel und Phosphor, welche in organischen Körpern gefunden sind; organische Körper enthalten stets Kohlenstoff, sie alle sind kohlenstoffhaltige Verbindungen, unorganische Körper sind kohlenstofffrei. Man darf demnach sagen: Organische Chemie ist die Lehre von den stofflichen Metamorphosen der kohlenstoffhaltigen Körper, unorganische Chemie die der übrigen.

Chemische Verbindungen. Die bisher bei chemischen Untersuchungen gemachten Erfahrungen berechtigen zu der Annahme, dass alle Elemente mit einander sich vereinigen können, dass wenn eine Vereinigung zwischen mehreren Elementen noch nicht herbeigeführt worden ist, nur die für ihre Vereinigung günstigen Verhältnisse noch nicht bekannt sind. Wo diese aber ermittelt sind, da vereinigen sich die Elemente zu chemischen Verbindungen, zu gleichartigen Ganzen vereinigter ungleichartiger Elemente. In chemischen Verbindungen lässt sich mit den Sinnen, selbst mit Hinzuziehung von Instrumenten, bei Anwendung mechanischer Hülfsmittel nichts Ungleichartiges erkennen, ihre kleinsten Theilchen haben andere Eigenschaften, als die sie bildenden Elemente; und dadurch eben unterscheiden sie sich von mechanischen Verbindungen, in denen auch ungleichartige Elemente, aber zu einem ungleichartigen Ganzen, zu einem Gemenge oder Gemisch vereinigt sind. In diesen sind mit bewaffnetem Auge die ungleichen Bestandtheile zu erkennen, auf mechanischem Wege sind aus ihnen die Bestandtheile auszuscheiden, die ihre ursprünglichen Eigenschaften unverändert beibehalten haben. Unter den chemischen Verbindungen müssen aber solche unterschieden werden, welche nach unbestimmten, und solche, welche nach bestimmten Verhältnissen zusammengesetzt sind. Während bei ersteren von einem Bestandtheil etwas mehr oder weniger vorhanden sein kann, ohne dass das Gleichartigsein der Verbindung aufhört, hört dieses bei letzteren sogleich auf, wenn auch nur ein Minimum des einen oder anderen Bestandtheiles mehr oder weniger vorhanden ist. Die durch Zusammenschmelzen mehrerer Metalle erhaltenen Legirungen, wie Messing, Bronze, sind chemische Verbindungen ersterer Art; enthalten sie auch von dem einen oder dem anderen Metall etwas mehr oder weniger, so ist doch ihr Gleichartigsein nicht aufgehoben, wenn sie auch in ihren physikalischen Eigenschaften variiren. Dagegen ist das durch Zusammenschmelzen von 5 Th. Antimon mit 2 Th. Schwefel entstehende Antimontrisulfid eine chemische Verbindung der letzteren Art; ist auch nur etwas weniger Schwefel mit der angegebenen Menge Antimon zusammengeschmolzen, so ist eine ungleichartige Schmelze von Antimontrisulfid und Antimon entstanden, das Gemenge einer chemischen Verbindung mit einem Metall.

Alle Elemente bilden chemische Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen, häufig unter Wärmeentwicklung, zuweilen unter Feuererscheinung, immer aber nur bei inniger Berührung mit einander, daher namentlich, wenn sie im flüssigen oder gelösten Zustande mit einander zusammentreffen. Die Vereinigung gewisser Elemente erfolgt erst oder wird gefördert unter der Einwirkung des Lichtes; Chlor und Wasserstoff vereinigen sich im Dunkeln nicht, in zerstreutem Licht allmälig, in directem Sonnenlicht sogleich unter Explosion zu Wasserstoffchlorid. Beim Hindurchschlagen des elektrischen Funkens verbinden sich gewisse gasige Elemente mit einander; Wasserstoff und Sauerstoff bilden Wasser. Durch Temperaturerhöhung wird das Vereinigungsbestreben der Elemente unter einander in der Regel vermehrt; Kupfer verbindet sich nur mit dampfförmigem Schwefel zu Kupfersulfür, Eisen nur beim Erhitzen mit Schwefel zu Eisensulfür. Oft findet die Vereinigung zweier Elemente erst statt, wenn das eine eben aus einer Verbindung frei gemacht mit dem anderen sogleich zusammentrifft, wenn es in statu nascendi auf ein anderes einwirkt. Unter welchen Verhältnissen aber auch die Bildung chemischer Verbindungen erfolgt, immer lässt sie sich zurückführen auf

Addition: dann tritt ein Element direct zu einem anderen hinzu, z. B. Chlor zum Wasserstoff, Sauerstoff zum Phosphor; oder es tritt ein Element aus einer Verbindung aus und vereinigt sich mit einem anderen, z. B. der Sauerstoff des Wassers mit Eisen, wenn Wasserdampf über glühendes Eisen streicht;

Substitution: dann tritt ein Element in eine Verbindung an Stelle eines anderen Elementes, z. B. Zink an Stelle des Wasserstoffs im Wasserstoffchlorid, Chlor an Stelle von Jod im Kaliumjodid;

Austausch: dann wechseln die Elemente zweier Verbindungen ihre Plätze, z. B. an Stelle des Kaliums im Kaliumchlorid tritt Silber aus Silbernitrat, und an Stelle des Silbers in letzterem das Kalium des ersteren. In beiden letzten Fällen findet also Zersetzung und Bildung von Verbindungen statt, jeder Vorgang dieser Art ist ein chemischer Process.

Die Elemente haben das Bestreben sich mit gewissen Elementen vorzugsweise und leichter als mit anderen zu verbinden: Kalium vereinigt sich leichter mit Sauerstoff als mit Schwefel, leichter mit Chlor als mit Brom, schwer mit Tellur, bis jetzt noch nicht mit Natrium, Calcium; es ist das Vereinigungsbestreben der Elemente um so grösser, je mehr sie hinsichtlich ihrer Eigenschaften verschieden sind, je mehr ein Gegensatz namentlich in ihrem elektrischen Verhalten hervortritt. Man hat die Vereinigung der Elemente mit einander zu chemischen Verbindungen in einer elektrischen Anziehung ihrer kleinsten Theilchen zu erklären versucht, eine elektro-chemische Theorie aufgestellt, die namentlich Davy und Berzelius ausgebildet haben. Davy nahm an, dass die mit einander sich vereinigenden Elemente in entgegengesetzten elektrischen Zuständen sich befänden, dass das eine Element elektropositiv, das andere elektronegativ sei, und beide sich vermöge einer entgegengesetzten elektrischen Spannung, und proportional der Grösse derselben, mit einander vereinigten. Die Kraft, welche elektrische Anziehung und Abstossung der Körper in ihrer ganzen Masse veranlasse, sei auch zwischen ihren kleinsten Theilchen wirksam; die Entstehung chemischer Verbindungen sei auf elektrische Anziehung der kleinsten Theilchen der Elemente zurückzuführen, die sich neben einander lagerten und ihre entgegengesetzten Elektricitäten austauschten oder neutralisirten. Berzelius dagegen nahm an, dass die kleinsten Theilchen aller Körper Pole hätten, an denen sich positive und negative Elektricität in verschiedenen Mengen anhäufe; er theilte die Elemente in elektropositive und elektronegative, je nachdem die eine oder die andere Elektricität an einem ihrer Pole vorherrschte. Bei der Vereinigung eines Elementes mit einem anderen sollten nun ihre kleinsten Theilchen mit ihren entgegengesetzt elektrischen Polen sich an einander lagern, ihre entgegengesetzten Elektricitäten austauschen, es sollte die Verwandtschaft zweier Elemente von der absoluten Menge der an beiden Polen ihrer kleinsten Theilchen angehäuften entgegengesetzten Elektricitäten abhängig sein.

Jetzt wird angenommen, dass die kleinsten Theilchen der Elemente an und für sich gar nicht elektrisch sind, sondern es erst in Berührung mit anderen werden, und zwar je nach ihrer Natur negativ oder positiv elektrisch. Ein grosser Theil der in den kleinsten Theilchen eines Elementes erregten positiven Elektricität und der in den kleinsten Theilchen des anderen Elementes erregten negativen Elektricität bleibt aber an ihrer Berührungsstelle gebunden, und je grösser die Menge dieser gebunden bleibenden, sich gegenseitig anziehenden entgegengesetzten Elektricitäten ist, um so leichter verbinden sich die Elemente mit einander. Da nun ein Element in Berührung mit einem anderen negativ, mit einem dritten positiv elektrisch werden kann, so lassen sich alle Elemente in eine Reihe bringen, deren erstes Glied am meisten negativ elektrisch ist, sich am leichtesten mit dem letzten am meisten positiv elektrischen Gliede verbindet, deren übrigen Glieder aber je nach ihrer Stellung in verschiedenem Grade zu den vorstehenden Gliedern sich positiv elektrisch, zu den nachfolgenden negativ elektrisch verhalten. Solche elektrische Spannungsreihe bilden die Elemente

— *E* Sauerstoff
Schwefel
Stickstoff
Chlor
Brom
Jod
Phosphor
Arsen
Chrom
Bor
Kohlenstoff
Antimon

Silicium
Wasserstoff
Gold
Platin
Quecksilber
Silber
Kupfer
Wismuth
Zinn
Blei
Cadmium
Eisen
Zink
Mangan
Uran
Aluminium
Magnesium
Calcium
Strontium
Barium
Lithium
Natrium
Kalium $+E$

Hiernach ist Chlor dem Sauerstoff gegenüber positiv, dem Kalium gegenüber negativ elektrisch, es ist in seinen Eigenschaften mehr dem Sauerstoff als dem Kalium ähnlich, doch aber letzterem ähnlicher als es Sauerstoff selbst, Schwefel, Stickstoff sind, denn sie sind dem Chlor gegenüber negativ elektrisch. Im Ganzen haben die in der Reihe am entferntesten stehenden Elemente das grösseste Bestreben mit einander sich zu verbinden.

Chemische Verbindungen lassen sich in verschiedener Weise wieder zersetzen; sie werden in einfachere Verbindungen oder in ihre Elemente zerlegt, und oft gehen letztere gleich wieder neue Verbindungen mit Elementen des die Zersetzung veranlasst habenden Körpers ein. Viele Verbindungen werden durch Temperaturerhöhung in ihre Elemente oder einfachere Verbindungen zersetzt, wenn auch bei sehr verschiedenen Temperaturgraden; einige werden durch Licht zerlegt, z. B. Silberchlorid in Silberchlorür und Chlor; wieder andere lassen sich durch Elektricität zersetzen: Während der elektrische Funken die Vereinigung gasiger Elemente veranlassen kann, bewirkt der elektrische Strom eine Zersetzung von Verbindungen; es scheiden sich ihre Elemente theils am positiven, theils am negativen Pol der elektrischen Batterie ab, nach Davy weil den Elementen die ihnen vor ihrer Vereinigung eigenthümlichen, in ihren Verbindungen ausgetauschten Elektricitäten wiedergegeben werden und sie dann an den Polen sich abscheiden können, deren Elektricität die entgegengesetzte ihrer bisherigen ist, nach Berzelius, weil durch den elektrischen Strom jedem kleinsten Theilchen der Bestandtheile einer Verbindung freie Elektricität zugeführt wird, es damit wieder in den elektrischen Zustand zurückkehrt, der ihm im freien Zustande eigenthümlich ist, und dann von einem Polende mit grösserer Kraft angezogen werden muss, als von einem kleinsten Theilchen des anderen Bestandtheiles. Jedes kleinste Theilchen kann nur an demjenigen Polende frei werden, das die entgegengesetzte Elektricität zuführt als die ist, die in jenen kleinsten Theilchen selbst vorherrscht. Die Zersetzung von Verbindungen durch den elektrischen Strom heisst Elektrolyse, die dabei am positiven Pol sich abscheidenden Elemente heissen elektronegative, die am negativen Pol sich abscheidenden elektropositive Elemente.

Zersetzungen chemischer Verbindungen erfolgen auch bei Bildung von Verbindungen durch Substitution und Austausch ihrer Elemente: Eisen fällt aus Kupferchloridlösung Kupfer, während Eisenchlorür sich löst, Zink scheidet aus Schwefelsäure Wasserstoff aus und Zinksulfat wird gelöst. Auch kann durch Massenwirkung eine Zersetzung von Verbindungen eintreten, wobei ein in überwiegend grosser Menge vorhandenes Element ein in geringerer Menge vorhandenes verdrängt: Beim Ueberleiten grosser Mengen von Wasserdampf über glühendes Eisen zersetzt dieses das Wasser, verbindet sich mit seinem Sauerstoff und Wasserstoff wird frei; beim Ueberleiten von viel Wasserstoff dagegen über die glühende Sauerstoffverbindung des Eisens verliert diese ihren Sauerstoff, es bildet sich Wasser und Eisen wird frei.

Aequivalent. Bei der Vereinigung eines Elementes mit anderen Elementen zu chemischen Verbindungen sind die Mengen der letzteren, welche sich mit einer und derselben Menge des ersteren vereinigen, sehr verschieden; allein in demselben Verhältniss, in welchem sich die Elemente mit einer und derselben Menge eines Elementes verbinden, verbinden sie sich mit allen Elementen. Es verbinden sich z. B. mit 100 Theilen

	Wasserstoff.	Chlor.	Jod.	Brom.	Eisen.	Kupfer.	Zink.	Quecksilber.	Blei.	Verhältniss
Wasserstoff .	—	2·81	0·78	1·25	—	—	—	—	—	= 1
Chlor	3550	—	27·9	44·4	126·8	111·9	109·2	35·5	34·2	= 35·5
Jod	12700	357·7	—	158·7	453·4	400·6	390·8	127	122·4	= 127
Brom	8000	225·3	63	—	285·7	252·3	246·1	80	77·1	= 80
Eisen	—	78·9	22	35	—	—	—	—	—	= 28
Kupfer	—	179	24·9	39·6	—	—	—	—	—	= 31·7
Zink	—	91	27·9	40·6	—	—	—	—	—	= 32·5
Quecksilber .	—	281·7	78·7	125	—	—	—	—	—	= 100
Blei	—	291	81·7	129·6	—	—	—	—	—	= 103·7

Die Zahlen jeder Reihe stehen in den in der letzten Reihe angegebenen Verhältnissen zu einander. Die Zahlen für Wasserstoff und Chlor stehen im Verhältniss von 1 : 35·5, für Brom und Kupfer wie 80 : 31·7, für Jod und Quecksilber wie 127 : 100. Wie sich nun Wasserstoff und Kupfer mit einer bestimmten Menge Chlor stets im Verhältniss von 1 : 31·7, Eisen und Quecksilber mit einer gewissen Menge Jod im Verhältniss von 28 : 100, Chlor und Brom mit einer constanten Menge Wasserstoff im Verhältniss von 35·5 : 80 vereinigen, so verbinden sich alle diese Elemente in gleichem Verhältniss mit einer und derselben Menge jedes anderen Elementes; es wird durch dieses Verhältniss die Menge der Elemente bestimmt, welche bei ihrer Vereinigung mit einander gleichwerthig, äquivalent sind.

Bei den Zersetzungen chemischer Verbindungen durch Substitution und Austausch ihrer Elemente sind die Mengen der Elemente, welche für eine und dieselbe Menge eines anderen Elementes in eine Verbindung eintreten, sehr verschieden; allein in demselben Verhältniss, in welchem die Elemente sich mit einer und derselben Menge eines Elementes verbinden, ersetzen sie sich unter einander. Es scheiden z. B. 28 Gew.-Th. Eisen aus einer Kupferchloridlösung 31·7 Gew.-Th. Kupfer aus und verbinden sich mit 35·5 Gew.-Th. Chlor, die mit 31·7 Gew.-Th. Kupfer verbunden waren; es entwickeln 32·5 Gew.-Th. Zink aus Chlorwasserstoffsäure 1 Gew.-Th. Wasserstoff und verbinden sich mit 35·5 Gew.-Th. Chlor, die mit 1 Gew.-Th. Wasserstoff verbunden waren. Dieselben 32·5 Gew.-Th. Zink, welche 1 Gew.-Th. Wasserstoff zu ersetzen vermögen, können aber auch an Stelle von 31·7 Gew.-Th. Kupfer, 100 Gew.-Th. Quecksilber, 103·7 Gew.-Th. Blei in ihren Verbindungen treten; alle diese Metalle ersetzen in den angegebenen Gewichtsmengen 1 Gew.-Th. Wasserstoff in seinen Verbindungen, alle verbinden sich in gleichen Gewichtsverhältnissen mit 35·5 Gew.-Th. Chlor, auch mit 80 Gew.-Th. Brom, mit 127 Gew.-Th. Jod, die ihrerseits wieder für 1 Gew.-Th. Wasserstoff in seine Verbindungen eintreten, oder sich mit 1 Gew.-Th. Wasserstoff verbinden können; es wird durch diese Gewichtsmengen der Elemente das Verhältniss ausgedrückt, in welchem sie sich gegenseitig in ihren Verbindungen ersetzen können, gleichwerthig oder äquivalent sind; solche Gewichtsmengen heissen Aequivalente. Die Grösse dieser Aequivalente ist aber eine relative; sie wird für jedes Element durch eine Zahl ausgedrückt, die sich auf eine als Einheit angenommene Gewichtsmenge eines bestimmten Elementes, des Wasserstoffs, bezieht. Man setzt das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs = 1, ermittelt bei Bestimmung der Aequivalentgewichte anderer Elemente direct oder indirect die Gewichtsmenge derselben, welche 1 Gew.-Th. Wasserstoff in seinen Verbindungen ersetzen kann und nennt Aequivalentgewicht eines Elementes die Gewichtsmenge desselben, welche 1 Gew.-Th. Wasserstoff in chemischen Verbindungen zu ersetzen vermag. Es ist das Aequivalentgewicht von

Chlor	=	35·5	Kupfer	=	31·7
Brom	=	80	Zink	=	32·5
Jod	=	127	Quecksilber	=	100
Eisen	=	28	Blei	=	103·7 u. s. w.

weil diese Zahlen die Gewichtsmengen der Elemente ausdrücken, welche 1 Gew.-Th. Wasserstoff in seinen Verbindungen ersetzen.

Atom und Molekül. Die Vereinigung der Elemente zu chemischen Verbindungen erfolgt nicht nur, wie es J. L. Proust zuerst 1799 aussprach, stets in bestimmten Gewichtsverhältnissen, sondern im Gaszustande auch nach bestimmten Volumverhältnissen; Gay-Lussac wies 1808 nach, dass wenn Gase chemisch auf einander einwirken, die sich verbindenden oder wechselseitig zersetzenden Volume bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleich sind, oder in einem sehr einfachen Verhältnisse zu einander stehen, dass auch das Product der Verbindung oder Zersetzung, wenn es gasförmig ist, hinsichtlich seines Volumens stets in einfachem Verhältniss zu den Volumen der Gase steht, aus deren Vereinigung oder Zersetzung es entsteht: 1 Vol. Wasserstoff vereinigt sich mit 1 Vol. Chlor zu 2 Vol. Chlorwasserstoff, 2 Vol. Wasserstoff vereinigen sich mit 1 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. Wasserdampf. Aber die Elemente vereinigen sich oft auch in mehr als einem Verhältniss mit einander zu chemischen Verbindungen; allein wie Dalton es zuerst 1804 aussprach, immer stehen die verschiedenen Gewichtsmengen der Elemente, die mit einer und derselben Gewichtsmenge eines anderen Elementes sich verbinden, unter sich in einem einfachen Verhältniss, sie sind einfache Multipla der kleinsten Gewichtsmenge, die Elemente verbinden sich mit einander nach multipelen Proportionen: 1 Gew.-Th. Wasserstoff findet sich im Wasser mit 8, im Wasserstoffsuperoxyd mit 16 Gew.-Th. Sauerstoff verbunden, es stehen die mit einer und derselben Menge Wasserstoff verbundenen Sauerstoffmengen zu einander im Verhältniss von 1 : 2; in den fünf verschiedenen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs finden sich auf 14 Gew.-Th. Stickstoff 8, 16, 24, 32 und 40 Gew.-Th. Sauerstoff, es stehen die mit einer und derselben Menge Stickstoff verbundenen Sauerstoffmengen zu einander im Verhältniss von 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

In dieser Gesetzmässigkeit liegt einerseits die Begründung und Bestätigung der von Dalton in die Chemie eingeführten atomistischen Hypothese, dass die Materie den Raum nicht stetig erfüllt, dass sie aus gesonderten Theilchen von geringer aber bestimmter Grösse, von geringem aber bestimmtem Gewicht besteht, deren so viele verschiedene Arten existiren, als es verschiedene bis jetzt unzerlegte Stoffe giebt. Andererseits aber erklärt es sich auch nach der atomistischen Hypothese am einfachsten, warum die Vereinigung der Elemente zu chemischen Verbindungen nur in constanten und multipelen Proportionen erfolgt: Es lagern sich bei ihrer Vereinigung die kleinsten Theilchen der Elemente von bestimmter Grösse und bestimmtem Gewicht in einfachem oder multipelem Verhätniss an einander, und bilden nun Gruppen verschiedenartiger kleinster Theilchen, welche wiederum die kleinsten Theilchen der entstandenen chemischen Verbindungen sind.

Es ist nicht möglich, das absolute Gewicht der kleinsten Theilchen eines Körpers zu bestimmen, denn sie sind nicht zu isoliren, wohl aber lässt sich ihr relatives Gewicht feststellen. Ist nach Dalton's atomistischer Hypothese jede chemische Verbindung oder Zersetzung als Wechselwirkung zwischen einer Anzahl kleinster Massentheilchen aufzufassen, so folgt aus Gay-Lussac's Entdeckung der Vereinigung von Gasen zu chemischen Verbindungen nach gleichen oder doch stets einfachen Volumverhältnissen, dass auch die in einem bestimmten Gasvolumen enthaltene Anzahl kleinster Theilchen im einfachen Verhältniss zu der Anzahl kleinster Theilchen stehen muss, welche ein gleiches Volum jedes anderen Gases bei demselben Druck und derselben Temperatur enthält. Wäre die Grösse dieses Verhältnisses bekannt, so würde sich aus den Gewichten gleicher Volume der Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur das relative Gewicht ihrer kleinsten Theilchen ergeben. Der absolute Zahlenwerth dieses Verhältnisses ist nun unter Zugrundelegung einer anderen Hypothese bestimmt, welche 1811 von Amadeo Avogadro aufgestellt, von Ampère weiter entwickelt worden ist.

Nach dieser Avogadro'schen Hypothese, deren Richtigkeit durch zahlreiche chemische Thatsachen bestätigt ist, deren Annahme aus chemischen und physikalischen Gründen als nothwendig erscheint, sind in allen gas- und dampfförmigen einfachen und zusammengesetzten Körpern ihre kleinsten Theilchen so weit von einander getrennt, dass die von ihnen selbst erfüllten Räume verschwindend klein gegen die zwischen ihnen befindlichen Zwischenräume sind. Die Grösse dieser Zwischenräume ist bei jedem Gase und Dampfe wechselnd, abhängig von Druck und Temperatur, denen sie ausgesetzt sind: sie sind kleiner, wenn der Druck verstärkt und die Temperatur erniedrigt wird, grösser wenn der Druck vermindert und die Temperatur erhöht wird. Nun verhält sich aber nach dem Mariotte'schen Gesetz (S. 27) das Volumen eines Gases dem auf ihn lastenden Druck umgekehrt proportional, es dehnen sich ferner nach dem Gay-Lussac'schen Gesetz (S. 26) alle Gase beim Erwärmen gleichmässig und von der nämlichen Temperatur an um gleichviel aus. Eine solche Uebereinstimmung im Verhalten der Gase und Dämpfe gegen Druck und Temperaturerhöhung kann aber nur stattfinden, wenn in allen Gasen und Dämpfen bei gleicher Temperatur und gleichem Druck die zwischen ihren kleinsten Theilchen befindlichen Räume gleich gross sind, wenn also auch in gleichen Gas- und Dampfvolumen unter gleichen Bedingungen eine gleiche Anzahl kleinster Theilchen enthalten ist. In allen Gasen und Dämpfen sind die kleinsten Theilchen in solcher Bewegung, dass sie der Wirkungssphäre ihrer Nachbartheilchen entrückt sind, nicht mehr durch die Anziehung der letzteren zurückgehalten werden und mit der einmal erlangten Geschwindigkeit geradlinig den Raum durcheilen, bis sie auf ein Hinderniss stossen. Nach der Theorie der molekularen Stösse ist nun die gesammte lebendige Kraft dieser geradlinig fortschreitenden Bewegung für gleiche Volume verschiedener Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleich, es ist die Temperatur zweier Gase gleich, wenn der mittlere Werth der lebendigen Kraft, mit welcher sich die kleinsten Theilchen geradlinig fortbewegen, in beiden derselbe ist. Auch diese Uebereinstimmung zwischen lebendiger Kraft der geradlinig fortschreitenden Bewegung der Gastheilchen und der Temperatur der Gase machen es höchst wahrscheinlich, dass in gleichen Volumen von Gasen und Dämpfen bei gleichem Druck und gleicher Temperatur das Verhältniss zwischen der Anzahl ihrer kleinsten Theilchen ein gleiches ist, dass sie alle eine gleiche Anzahl kleinster Theilchen enthalten. Enthalten aber gleiche Volume verschiedener Gase und Dämpfe gleichviel kleinste Theilchen, so muss das Verhältniss zwischen den Gewichten ihrer Volume und den Gewichten ihrer kleinsten Theilchen gleich sein: Die Gewichte gleicher Volume gas- und dampfförmiger Körper, d. i. die specifischen Gewichte der Gase und Dämpfe, fallen mit den Gewichten ihrer kleinsten Theilchen zusammen. Die Volumgewichte der Gase und Dämpfe repräsentiren natürlich nur die relativen Gewichte ihrer kleinsten Theilchen; wählt man das kleinste unter diesen Volumgewichten, das des Wasserstoffs zur Einheit, und dividirt man mit diesem in das Gewicht gleich grosser Volume anderer Gase von gleicher Temperatur bei gleichem Druck, so erhält man die relativen Volumgewichte der Elemente und Verbindungen, damit zugleich die relativen Gewichte ihrer kleinsten Theilchen. Beispielsweise wiegen bei 0° und 760 mm Druck

1 Liter:	Gramme:				Volumgewicht:
Wasserstoff	0·0896	:	0·0896	=	1
Chlor	3·1808	:	0·0896	=	35·5
Sauerstoff	1·4336	:	0·0896	=	16
Stickstoff	1·2544	:	0·0896	=	14
Chlorwasserstoff . .	1·6352	:	0·0896	=	18·25
Wasserdampf . . .	0·8064	:	0·0896	=	9
Ammoniak	0·7616	:	0·0896	=	8·5

also stehen auch die Gewichte der kleinsten Theilchen dieser Gase zu einander in dem Verhältniss wie ihre Volumgewichte; die Volumgewichtszahlen drücken die relativen Gewichte ihrer kleinsten Theilchen aus.

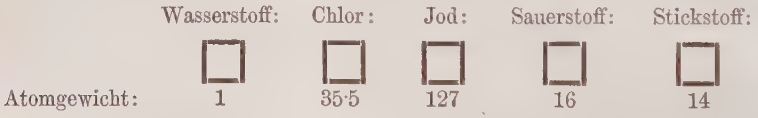
Die kleinsten Theilchen der Elemente, welche wohl ideell, aber materiell nicht weiter theilbar sind, heissen Atome (*a privativum* und τεμνειν schneiden), die kleinsten Theilchen chemischer Verbindungen aber, die immer noch in Atome verschiedener Elemente zu zerlegen sind, heissen Moleküle (*moles, molecula,* Massentheilchen). Einfache Betrachtungen führen aber zu der Annahme, dass nicht nur die kleinsten Theilchen chemischer Verbindungen Moleküle sind, aus mindestens zwei verschiedenen Atomen bestehen, die nothwendig kleiner als die Moleküle sind, sondern dass auch die kleinsten Theilchen frei vorkommender Elemente nicht Atome, sondern in der Regel aus 2 gleichen Atomen bestehende Moleküle sind:

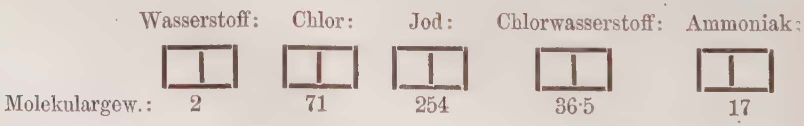
Es vereinigt sich unter Umständen 1 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Chlor zu 2 Vol. Chlorwasserstoff; alle drei Gase enthalten in gleichen Volumen gleichviel kleinste Theilchen, deren Zahl nicht festzustellen ist, aber zu 100 in je einem Volumen angenommen werden soll. Bei der Vereinigung von je 1 Vol. der elementaren Gase können sich nicht 100 Wasserstofftheilchen mit 100 Chlortheilchen zusammen lagern, denn dann würden nur 100 Chlorwasserstofftheilchen = 1 Vol. Chlorwasserstoffgas entstehen, sondern es müssen, da 2 Vol. Chlorwasserstoffgas entstehen, nothwendig 200 halbe Wasserstofftheilchen mit 200 halben Chlortheilchen zu 200 Chlorwasserstofftheilchen zusammentreten; jedes Theilchen des Chlorwasserstoffs muss also je ein halbes Theilchen der elementaren Gase enthalten, die kleinsten Theilchen des Chlors, wie die des Wasserstoffs, müssen aus zwei gleichen Atomen bestehen, Moleküle sein. Es muss also, wie schon Avogadro hervorhob, auch bei den Elementen ein Unterschied zwischen Atom und Molekül gemacht werden; es bestehen die kleinsten Theilchen der Elemente im freien Zustande, ebenso wie die der Verbindungen aus Molekülen, aus mehreren Atomen, welche für sich nicht frei, sondern nur mit anderen zu selbstständig existirenden Molekülen verbunden vorkommen: Atom ist das kleinste untheilbare Theilchen eines Elementes, welches in Verbindungen auftritt, Molekül das kleinste, noch in Atome zu zerlegende Theilchen eines Elementes oder einer Verbindung, welches frei auftreten, selbstständig existiren kann.

Die Vorstellung von Atomen, d. i. elementaren Stofftheilchen, die nicht weiter theilbar sind, also nicht mehr zerkleinert werden können, ist recht wohl haltbar, wenn auch solche Atome nicht zu isoliren sind. Für den leeren Raum lässt sich eine unendliche Theilbarkeit des Stoffes annehmen, weil sich in ihm kein Hemmniss für die Theilbarkeit bietet, aber in der Natur des Stoffes kann sehr wohl ein solches Hemmniss bei einem gewissen Grade der Theilung enthalten sein. Freilich kann man die Gewissheit, dass eine endliche Theilung erreicht ist, durch Wahrnehmung nicht feststellen, es bleibt die Annahme nicht weiter theilbarer Atome eine Hypothese; allein es wird an ihr festgehalten, weil Zustand und Veränderungen der wahrnehmbaren Stoffe sich daraus am besten und einfachsten erklären lassen, und weil die auf diese Hypothese gestützten Schlüsse mit den wahrnehmbaren Erscheinungen am besten übereinstimmen.

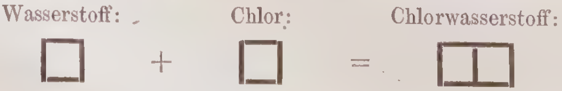
Kann die Naturforschung auch nicht einen directen Beweis für die Existenz solcher Atome geben, so folgt doch die Undenkbarkeit derselben nicht aus der Beobachtung und dem Experiment.

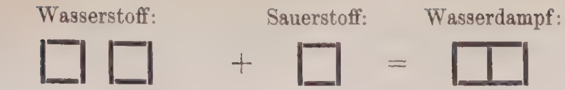
Jedem Atom und jedem Molekül kommt ein bestimmtes unveränderliches Gewicht zu, ein Atom- resp. Molekulargewicht, das aus den Volumgewichten gasförmiger oder zu vergasender Körper freilich nur relativ zu bestimmen ist. Bei gleicher Anzahl kleinster Theilchen in gleichem Gas- und Dampfvolumen eines Elementes muss sein Volumgewicht auch das Atomgewicht sein, bezogen auf das Gewicht eines gleich grossen Volumens Wasserstoff = 1. Das Molekulargewicht eines Elementes oder einer Verbindung ist dagegen die Summe der Gewichte der im Molekül verbundenen Atome: das Molekül eines Elementes besteht mit wenigen Ausnahmen aus zwei gleichen Atomen, sein Gewicht ist gleich dem zweier Volume seines Gases, bezogen auf das Gewicht von zwei Volumen Wasserstoff = 2; das Molekül einer Verbindung besteht aus zwei oder mehreren ungleichen Atomen, aber stets, wie gross auch die Zahl seiner Atome ist, erfüllt es nur den Raum von 2 Vol. Wasserstoff, sein Gewicht ist gleich dem von 2 Vol. seines Gases, bezogen auf das Gewicht von 2 Volumen Wasserstoff = 2. Demnach beziehen sich die Atomgewichte stets auf das Gewicht eines Volumens Wasserstoff = 1, die Molekulargewichte auf das Gewicht zweier Volume Wasserstoff = 2, z. B.

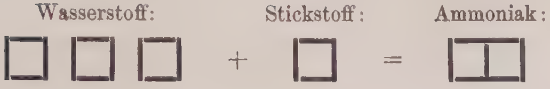

Wasserstoff:
Chlor:
Jod:
Sauerstoff:
Stickstoff:
Atomgewicht:
1
35·5
127
16
14


Wasserstoff:
Chlor:
Jod:
Chlorwasserstoff:
Ammoniak:
Molekulargew.:
2
71
254
36·5
17

und da die Moleküle aller einfachen und zusammengesetzten Körper gasförmig stets denselben Raum von zwei Volumen Wasserstoff erfüllen, so haben alle chemischen Verbindungen in Gasform gleich grosse Molekularvolume, z. B.


Wasserstoff:
Chlor:
Chlorwasserstoff:
+
=





Bestimmung des Molekulargewichtes. Aus dem angeführten Gesetz, dass die Molekularvolume aller chemischen Verbindungen in Gasform gleich gross sind, folgert man mit Recht, dass man das Molekulargewicht aller einfachen und zusammengesetzten gasförmigen oder zu vergasenden Körper findet, wenn man die absoluten Gewichte gleicher Volume ihrer Gase oder Dämpfe auf das absolute Gewicht eines gleichen Volumens Wasserstoff bei gleicher Temperatur und gleichem Druck als Einheit bezieht, und sie dann mit 2 multiplicirt, oder mit anderen Worten, wenn man ihre specifischen Gewichte auf Wasserstoff als Einheit bezogen mit 2 multiplicirt. Werden die den specifischen Gewichten entsprechenden Volumgewichte der S. 126 genannten Körper mit 2 multiplicirt, so ergiebt sich ihr Molekulargewicht

	Volumgew.:				Molekulargew.:
Wasserstoff	1	×	2	=	2
Chlor	35·5	×	2	=	71
Sauerstoff	16	×	2	=	32
Stickstoff	14	×	2	=	28
Chlorwasserstoff . .	18·25	×	2	=	36·5
Wasser	9	×	2	=	18
Ammoniak	8·5	×	2	=	17

Wenn man wie gewöhnlich die specifischen Gewichte von Gasen und Dämpfen auf Luft als Einheit bezieht (S. 59), welche 14·43 mal schwerer als Wasserstoff ist, so muss man, um das Molekulargewicht eines Körpers zu finden, die auf Luft als Einheit bezogenen specifischen Gewichte seines Gases oder Dampfes mit 14·43 und mit 2, oder gleich mit 14·43 × 2 = 28·86 multipliciren. Das specifische Gewicht des Wasserstoffs bezogen auf das der Luft als Einheit ist 0·0693, also ist sein Molekulargewicht 0·0693 × 28·86 = 2. Umgekehrt kann man natürlich durch Division der Molekulargewichte eines Körpers mit 28·86 das specifische Gewicht seines Dampfes finden: Das Molekulargewicht des Chlors ist 71, also ist sein specifisches Gewicht bezogen auf das der Luft als Einheit 72 : 28·86 = 2·49; das Molekulargewicht des Chlorwasserstoffs ist 36·5, also sein specifisches Gewicht 36·5 : 28·86 = 1·26.

In dieser Weise lassen sich aber die Molekulargewichte nur der Körper bestimmen, die in Gas oder Dampf verwandelt werden können. Bei nicht zu vergasenden Körpern muss die Menge derselben festgestellt werden, die dem bekannten Molekulargewicht eines zu vergasenden Körpers von gleicher chemischer Constitution in Bezug auf seine Verbindungsverhältnisse gleichwerthig ist: 108 Gew.-Th. Silber ersetzen 1 Gew.-Th. Wasserstoff in 60 Gew.-Th. zu vergasender Essigsäure, dagegen erst in 240 Gew.-Th. nicht zu vergasender Palmitinsäure; 240 Theile Palmitinsäure sind demnach 60 Th. Essigsäure gleichwerthig, und da das Molekulargewicht der Essigsäure 60 ist, so ist das der Palmitinsäure 240.

Bestimmung des Atomgewichtes. Da nach Gay-Lussac's Entdeckung die Dichtigkeiten der Gase einfacher und zusammengesetzter Körper bei gleichem Druck und gleicher Temperatur ihren Verbindungsgewichten oder ganzen Vielfachen derselben entsprechen, die Volumgewichte gasförmiger Elemente also die einfachsten Verhältnisse ausdrücken, in denen sie sich mit einander verbinden, so sind die Volumgewichte gasförmiger Elemente ihre Verbindungsgewichte. Gleiche Volume elementarer Gase enthalten aber gleichviel Moleküle, ihre Volumgewichte drücken also auch das Verhältniss zwischen den Gewichten ihrer Moleküle, die Molekulargewichte der Elemente aus, und mit ihrer Kenntniss lassen sich auch die Gewichte der die Moleküle bildenden Atome, die Atomgewichte der Elemente bestimmen. Da Atome bei chemischen Zersetzungen nicht weiter zerlegt werden, so kann ein Molekül nie Bruchtheile von Atomen enthalten; die Menge eines Elementes, die im Molekulargewicht seiner Verbindungen enthalten ist, muss mindestens ein, kann aber auch zwei oder mehrere Atomgewichte ausmachen, kann dem Atomgewichte selbst, oder einem ganzen Vielfachen desselben gleich sein, aber nie Bruchtheile eines Atomgewichtes repräsentiren. Allein aus dem Molekulargewichte eines Elementes ist nur dann auf sein Atomgewicht zu schliessen, wenn festgestellt ist, aus wie vielen Atomen das Molekül besteht, und um das zu erkennen müssen verschiedene Verbindungen des Elementes hinsichtlich der in ihren Molekülen vorkommenden Gewichtsmengen desselben untersucht und mit einander verglichen werden.

Das Molekulargewicht des Chlors ergiebt sich aus seinem specifischen Gewicht zu 71; es kann die Gewichte von 4, oder 3, oder 2 Atomen einschliessen, es kann das Atomgewicht des Chlors 71 : 4 = 17·75, oder 71 : 3 = 23·66, oder 71 : 2 = 35·5 sein. Da aber alle Chlorverbindungen, deren Molekulargewicht aus dem specifischen Gewicht ihrer Gase bestimmt worden ist, nie weniger als 35·5 Gew.-Th. Chlor im Molekül enthalten, d. h. im Gaszustande nie weniger als ein gleich grosses Volumen Chlorwasserstoff, da alle Chlorverbindungen mindestens ebenso viel oder ein Vielfaches Chlor im Molekül enthalten, so besteht das Molekül Chlor aus 71 : 35·5 = 2 Atomen, und das Atomgewicht des Chlors ist 35·5.

Wäre eine Chlorverbindung bekannt, welche in einem Volumen ihres Gases nur halb so viel Chlor enthielte wie ein gleiches Volum Chlorwasserstoffgas (35·5 Gew.-Th. Chlor zu 1 Gew.-Th. Wasserstoff), so würde das Molekül Chlor nicht aus 71 : 35·5 = 2, sondern aus 71 : 17·75 = 4 Atomen bestehen, das Atomgewicht des Chlors nicht 35·5, sondern 17·75 sein. Denn die geringste Menge eines Elementes, welche in dem Molekulargewicht irgend einer seiner Verbindungen vorkommt, ist sein Atomgewicht. Je mehr Verbindungen eines Elementes auf die Dichtigkeit ihres Gases, damit auf ihr Molekulargewicht untersucht worden sind, je sicherer ist die kleinste Gewichtsmenge des im Molekül vorkommenden Elementes, also sein Atomgewicht festzustellen, denn es ist anzunehmen, dass unter vielen Verbindungen wenigstens eine ist, die nur ein Atom des Elementes im Molekül enthält. Natürlich sind alle Atomgewichte relative Gewichte, bezogen auf das Atomgewicht des Wasserstoffs = 1.

Aus der Dampfdichtebestimmung von Verbindungen vieler Elemente ergiebt sich, dass mit wenigen Ausnahmen das Molekül eines Elementes aus zwei Atomen besteht, das Atomgewicht eines Elementes halb so gross ist wie sein Molekulargewicht, durch Division des letzteren mit 2 sein Atomgewicht gefunden wird. Nur für Quecksilber ist ein Molekül = ein Atom, es fallen sein Molekulargewicht und sein Atomgewicht zusammen, weil viele seiner Verbindungen im Gaszustande in einem Volumen ebenso viele Gewichtstheile Quecksilber enthalten wie ein Volumen Quecksilberdampf selbst enthält; und für Phosphor und Arsen ist ein

Molekül = vier Atomen, es ist ihr Molekulargewicht vier mal so gross als ihr Atomgewicht, weil viele ihrer Verbindungen im Gaszustande in einem Volumen nur ¼ der Quantitäten Phosphor resp. Arsen enthalten, welche sich in einem Volumen der elementaren Gase finden.

So sind durch Bestimmung der specifischen Gewichte vieler gas- und dampfförmiger Verbindungen mehrerer Elemente ihre Atomgewichte ermittelt:

	Molekulargew.:				Atomgew.:
Wasserstoff	2	:	2	=	1
Chlor	71	:	2	=	35·5
Sauerstoff	32	:	2	=	16
Stickstoff	28	:	2	=	14
Brom	160	:	2	=	80
Schwefel	64	:	2	=	32
Zink	130	:	2	=	65
Quecksilber	200	:	1	=	200
Phosphor	124	:	4	=	31
Arsen	300	:	4	=	75

Da bei der Bildung chemischer Verbindungen sich nur ganze Atome der Elemente an einander lagern, so sind die Atomgewichte der Elemente auch ihre Verbindungsgewichte; sie repräsentiren die kleinsten Gewichtsmengen der Elemente, welche in dem Molekulargewicht einer ihrer Verbindungen vorkommen: Wenn sich Wasserstoff mit Chlor zu Chlorwasserstoff vereinigt, so verbinden sich ihren Atomgewichten entsprechend 1 Gew.-Th. Wasserstoff und 35·5 Gew.-Th. Chlor zu 36·5 Gew.-Th. Chlorwasserstoff, d. i. je ein Atom der beiden Elemente zu einem Molekül Chlorwasserstoff; ebenso vereinigen sich 16 Gew.-Th. Sauerstoff mit 65 Gew.-Th. Zink zu 81 Gew.-Th. Zinkoxyd, d. i. je ein Atom der Elemente zu einem Molekül einer Verbindung, oder 32 Gew.-Th. Sauerstoff mit 32 Gew.-Th. Schwefel zu 64 Gew.-Th. Schwefeldioxyd, d. i. zwei Atome Sauerstoff mit einem Atom Schwefel zu einem Molekül einer Verbindung u. s. w.

Streng genommen ist die Bestimmung der Atomgewichte aus der Dampfdichte der Elemente und ihrer Verbindungen, d. i. aus ihren Molekulargewichten nicht ganz genau, denn die Kenntniss der Dampfdichte der Elemente genügt nur, um für das Atomgewicht derselben eine Maximalgrenze festzusetzen. Es kann das Atomgewicht eines Elementes nicht grösser sein als die kleinste Menge desselben, welche sich in einem Molekül seiner

Verbindungen findet, aber es kann kleiner sein insofern, als in allen Verbindungen des Elementes stets mehrere mit einander verbundener Atome auftreten könnten. Allein dass die aus den Molekulargewichten der Elemente und ihrer Verbindungen angenommenen Atomgewichte der Elemente richtig sind, bestätigen die Beziehungen der Atomgewichte der Elemente zu ihrer specifischen Wärme (S. 36), durch welche auch die Atomgewichte nicht zu vergasender Elemente zu bestimmen sind.

Während die specifische Wärme der Elemente, die Wärmemenge, welche gleiche Gewichtsmengen derselben zur Erhöhung ihrer Temperatur um gleich viel Grade bedürfen, verschieden ist, ist, wie Dulong und Petit schon 1819 beobachtet haben, die Wärmemenge constant, welche den Atomgewichten proportionale Gewichtsmengen der Elemente in der Temperatur um gleich viele Grade erhöht: Die Atome aller Elemente haben gleiche Capacität für Wärme. Allerdings ist die specifische Wärme keine constante Grösse, sie wächst im Allgemeinen mit steigender Temperatur, ist bei einer und derselben Substanz im flüssigen Zustande grösser als im festen, in durch Hämmern verdichteten Metallen kleiner als in ausgeglühten, in den verschiedenen Modificationen eines Elementes sehr verschieden. Aber Regnault hat die Gültigkeit des Dulong-Petit'schen Gesetzes für eine grosse Zahl von Elementen, namentlich für die Metalle nachgewiesen, so dass also für diese, auch wenn sie nicht zu vergasen sind, oder gasförmige Verbindungen derselben nicht bekannt sind, also Avogadro's Hypothese nicht anwendbar ist, das Atomgewicht aus ihrer specifischen Wärme ermittelt werden kann.

Erhöht eine Wärmemenge P die Temperatur von

23 g	Natrium	56 g	Eisen
31 „	Phosphor	118 „	Zinn
32 „	Schwefel	196 „	Gold
65 „	Zink	200 „	Quecksilber

um 1°, so drückt P dividirt durch die angeführten Gewichte der Elemente die specifische Wärme derselben aus. Werden nun die aus dem Gas- oder Dampfvolumgewichte ermittelten Atomgewichte der Elemente mit den auf Wasser als Einheit bezogenen specifischen Wärmen dieser Elemente multiplicirt, so erhält man für P eine constante Zahl, welche die Wärmecapacität des Atomes, die Atomwärme ausdrückt und nahezu immer 6·4 ist, z. B.:

	Atomgew.:		Specif. Wärme:		Atomwärme:
Schwefel . . .	32	×	0·178	=	5·7
Phosphor . . .	31	×	0·170	=	5·3
Jod	127	×	0·0541	=	6·8
Arsen	75	×	0·0830	=	6·2
Zink	65	×	0·0955	=	6·2
Zinn	118	×	0·0548	=	6·4
Quecksilber . .	200	×	0·0317	=	6·3

wird aber die Atomwärme 6·4 durch die specifische Wärme der Elemente dividirt, so erhält man die Atomgewichte auch der nicht zu vergasenden Elemente, ohne das Gewicht ihres Gasvolumens oder das ihrer gasförmigen Verbindungen zu kennen, z. B.

	Atomwärme:		Specif. Wärme:		Atomgew.:
Kalium . . .	6·4	:	0·166	=	38·6
Eisen	6·4	:	0·114	=	56·1
Cadmium . .	6·4	:	0·0567	=	112·9
Antimon . .	6·4	:	0·0523	=	122·3
Gold	6·4	:	0·0324	=	197·5
Platin . . .	6·4	:	0·0324	=	197·5
Wismuth . .	6·4	:	0·0308	=	207·7

Geringe Abweichungen der so berechneten Atomgewichte der Elemente von den anderweitig gefundenen Atomgewichten rühren daher, dass die Atomwärme nicht für alle Elemente ganz übereinstimmt, die Wärmecapacität mit der Temperatur der Körper oft erheblich und sehr verschieden variirt. Es scheint auch das Gesetz von Dulong und Petit keine ganz allgemeine Gültigkeit zu haben, für einige Elemente nur annähernd, für andere gar nicht, oder nur unter ganz besonderen, meist noch unerkannten Bedingungen zuzutreffen. Allein für alle Elemente mit grösserem Atomgewicht, beinahe für alle Metalle, hat sich das Dulong-Petit'sche Gesetz gültig erwiesen, so dass man daher auf ihr Atomgewicht aus der specifischen Wärme ziemlich genau schliessen kann. Die specifischen Wärmen der Elemente sind ihren Atomgewichten umgekehrt, den in der Gewichtseinheit enthaltenen Atomen direct proportional: Je grösser ihr Atomgewicht ist, je kleiner ist ihre specifische Wärme, je kleiner diese ist, je weniger Atome sind in der Gewichtseinheit enthalten.

Das Atomgewicht eines Elementes kann auch, wenngleich nicht so sicher wie nach den angeführten Methoden, aus dem von E. Mitscherlich 1821 entdeckten Isomorphismus seiner Verbindungen bestimmt werden. Nach der Lehre vom Isomorphismus hat in der Regel eine Verbindung bei gleicher Anzahl auf gleiche Art verbundener Atome gleiche Krystallform, die von der chemischen Natur dieser Atome unabhängig ist. Wenn ein Element ein anderes, dessen Atomgewicht bereits anderweitig festgestellt ist, in irgend einer Verbindung ohne Aenderung ihrer Krystallform ersetzen kann, so entspricht diejenige Menge seinem Atomgewicht, welche in einer solchen Verbindung eine Atomgewichtsmenge des anderen Elementes ersetzt. Die sich gegenseitig ersetzenden Quantitäten der Elemente in isomorphen Verbindungen sind meistens identisch mit den nach Avogadro's Hypothese und Dulong und Petit's Gesetze gefundenen Atomgewichten. Im Ganzen kann jedoch der Isomorphismus nur ein Hülfsmittel für Atomgewichtsbestimmungen sein, es können durch ihn nur die anderweitig gemachten Atomgewichtsbestimmungen geprüft und bestätigt werden, denn nicht selten enthalten gleich krystallisirende Verbindungen eine ungleiche Anzahl von Atomen, und in vielen Verbindungen werden unzweifelhaft einzelne Elementatome durch Gruppen von mehreren Atomen anderer Elemente ohne Aenderung der Krystallform ersetzt, so dass die vertretenden Quantitäten nicht als die Atomgewichtsmengen angenommen werden können. Der Isomorphismus allein kann daher zur Feststellung des Atomgewichtes eines Elementes nicht genügen, die auf Dampfdichte und specifische Wärme begründeten Schlüsse ergeben die Atomgewichte sicherer.

Chemische Zeichen und Formeln. Die Namen der Elemente sind theilweis schon seit den ältesten Zeiten ihnen eigenthümlich, theils nach gewissen Eigenschaften ihnen gegeben worden. Um die Elemente für sich und in Verbindungen bequem zu bezeichnen, zugleich aber auch die Zahl der in den Verbindungen vorkommenden Atome der Elemente anzugeben, bedient man sich chemischer Zeichen. Es sind dieses die Anfangsbuchstaben der lateinischen Namen der Elemente, z. B. B für Bor, J für Jod, K für Kalium, H für Wasserstoff (Hydrogenium) O für Sauerstoff (Oxygenium), C für Kohlenstoff (Carbonum); für den Fall aber, dass mehrere Elemente einen gleichen Anfangsbuchstaben in ihrem Namen haben, wird noch der zweite oder ein folgender Buchstabe ihres Namens zum ersten gesetzt, z. B. Na für Natrium, Ni für Nickel, Nb für Niob, Cl für Chlor, Cu für Kupfer (Cuprum), Cr für Chrom, Cd für Cadmium, Ag für Silber (Argentum), As für Arsen, Sb für Antimon (Stibium), Sn für Zinn (Stannum), Pb für Blei (Plumbum), Hg für Quecksilber (Hydrargyrum).

Jedes chemische Zeichen repräsentirt ein Atom des Elementes, ist ein Atomzeichen, hat also qualitative und quantitative Bedeutung: es drückt die dem Atomgewicht des Elementes entsprechende Gewichtsmenge desselben aus; das Zeichen N = 14 Gew.-Th. Stickstoff, C = 12 Gew.-Th. Kohlenstoff, O = 16 Gew.-Th. Sauerstoff, Sb = 122 Gew.-Th. Antimon u. s. w. Die Zeichen und die durch sie repräsentirten Atomgewichte der bekannten 64 Elemente sind:

Namen:	Zeichen:	Atomgew.:	Namen:	Zeichen:	Atomgew.:
Wasserstoff	H	1	Zirkonium	Zr	89·6
Lithium	Li	7	Yttrium	Y	93
Beryllium	Be	9	Niob	Nb	94
Bor	B	11	Molybdän	Mo	96
Kohlenstoff	C	12	Ruthenium	Ru	103·5
Stickstoff	N	14	Rhodium	Rh	104·4
Sauerstoff	O	16	Palladium	Pd	106·2
Fluor	Fl	19	Silber	Ag	108
Natrium	Na	23	Cadmium	Cd	112
Magnesium	Mg	24	Indium	In	113·4
Aluminium	Al	27·3	Zinn	Sn	118
Silicium	Si	28	Antimon	Sb	122
Phosphor	P	31	Jod	J	127
Schwefel	S	32	Tellur	Te	128
Chlor	Cl	35·5	Cäsium	Cs	133
Kalium	K	39·2	Barium	Ba	137
Calcium	Ca	40	Lanthan	La	139
Titan	Ti	48	Cer	Ce	141·2
Vanadin	V	51·2	Didym	Di	147
Chrom	Cr	52·4	Erbium	Er	169
Mangan	Mn	55	Tantal	Ta	182
Eisen	Fe	56	Wolfram	Wo	184
Nickel	Ni	58·6	Gold	Au	196·2
Kobalt	Co	58·6	Platin	Pt	196·7
Kupfer	Cu	63·4	Iridium	Ir	196·7
Zink	Zn	65	Osmium	Os	198·6
Gallium	G	?	Quecksilber	Hg	200
Arsen	As	75	Thallium	Tl	203·6
Selen	Se	78	Blei	Pb	207
Brom	Br	80	Wismuth	Bi	208
Rubidium	Rb	85·2	Thorium	Th	231·5
Strontium	Sr	87·2	Uran	Ur	240

Aus der Zusammenstellung mehrerer chemischer Zeichen entsteht eine chemische Formel. Sie drückt mit Atomzeichen die Zusammensetzung einer aus mehreren Atomen bestehenden chemischen Verbindung aus, der kleinsten Menge derselben, welche im Gaszustande denselben Raum einnimmt oder einnehmen würde wie zwei Gewichtstheile Wasserstoff, welche im freien Zustande auftritt, also eines Moleküls, sie ist stets eine Molekularformel. In derselben sind die Atomzeichen der im Molekül der Verbindung vorkommenden Elemente dicht zusammengestellt: Die Formel für Chlorwasserstoff ist HCl, sie drückt aus, dass ein Molekül desselben 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom Chlor enthält, zugleich aber auch unter Berücksichtigung der Atomgewichte dieser Elemente, dass 1 Gew.-Th. Wasserstoff mit 35·5 Gew.-Th. Chlor verbunden ist; die Formel für Zinkoxyd ist ZnO, sie lehrt, dass Zink und Sauerstoff zu gleichen Atomen, und im Verhältniss von 65 : 16 dem Gewicht nach verbunden sind.

Um in einer Formel auszudrücken, dass mehrere Atome desselben Elementes in einer Verbindung vorkommen, setzt man hinter das Atomzeichen unten die Zahl, welche die Anzahl der Atome dieses Elementes ausdrückt: Die Formel für Antimontrichlorid ist $SbCl_3$, sie drückt aus, dass in einem Molekül desselben 1 Atom Antimon und 3 Atome Chlor, zugleich aber, dass darin 122 Gew.-Th. Antimon mit $3 \times 35{\cdot}5 = 106{\cdot}5$ Gew.-Th. Chlor verbunden sind; die Formel für Phosphorpentoxyd ist P_2O_5, sie drückt aus, dass in einem Molekül desselben 2 Atome Phosphor und 5 Atome Sauerstoff, zugleich $2 \times 31 = 62$ Gew.-Th. Phosphor und $5 \times 16 = 80$ Gew.-Th. Sauerstoff enthalten sind. Auch in der Molekularformel der Elemente wird die Anzahl der im Molekül enthaltenen Atome durch eine unten hinter das Atomzeichen gesetzte Zahl ausgedrückt: Die Molekularformel für Kalium ist K_2, für Sauerstoff O_2.

Um durch eine Formel auszudrücken, dass mehrere Moleküle einer gleichen Verbindung vorkommen, wird die die Menge der Moleküle bezeichnende Zahl in gleicher Höhe vor die Molekularformel gesetzt: Die Formel $3\,Cl_2$ drückt 3 Moleküle, = 6 Atome Chlor aus, die Formel $2\,MnO_2$ stellt 2 Moleküle Mangansuperoxyd, = 2 Atome Mangan und 4 Atome Sauerstoff dar. Soll aber durch eine Formel ausgedrückt werden, dass mehrere Moleküle verschiedener Verbindungen zu einer vereinigt sind, so setzt man zwischen die Molekularformeln jeder Verbindung ein Komma: Die Formel für krystallisirtes Natriumsulfat ist $Na_2SO_4, 10\,H_2O$, sie drückt aus, dass es aus einem Molekül Natriumsulfat und 10 Molekülen Wasser besteht. Man schreibt wohl statt des Kommas ein Pluszeichen +, was jedoch leicht zu Irrthümern führen kann, wenn solche Formeln in Gleichungen eingestellt werden.

Chemische Gleichungen und stöchiometrische Berechnungen. Formeln, welche chemische Processe, die Bildung chemischer Verbindungen aus anderen, oder ihre Zersetzung in andere und mit einander darlegen, machen eine chemische Gleichung aus. In einer solchen werden rechts die Formeln der an dem Process theilnehmenden, links die Formeln der neu entstandenen Körper geschrieben, beide Gruppen von Formeln mit einander durch ein Gleichheitszeichen = verbunden und in jeder Gruppe zwischen den einzelnen Formeln Pluszeichen + gesetzt. Die Summe der Atome in den Formeln vor dem Gleichheitszeichen muss gleich der Summe der Atome in den Formeln hinter demselben sein, denn nach dem Gesetze der Erhaltung des Stoffs kann kein Stoff verloren gehen, die angewandten Elementatome müssen sich sämmtlich in den neu entstandenen Verbindungen, nur anders gruppirt als vorher, wiederfinden:

$$H_2 + Cl_2 = 2\,HCl$$

d. h. 1 Molekül Wasserstoff und 1 Molekül Chlor verbinden sich zu zwei Molekülen Chlorwasserstoff,

$$2\,HgO = Hg_2 + O_2$$

d. h. 2 Moleküle Quecksilberoxyd zerlegen sich in 2 Atome Quecksilber (s. S. 131) und 1 Molekül Sauerstoff,

$$NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3$$

d. h. ein Molekül Natriumchlorid und 1 Molekül Silbernitrat setzen sich in 1 Molekül Silberchlorid und 1 Molekül Natriumnitrat um,

$$2\,MnO_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,MnSO_4 + 2\,H_2O + O_2$$

d. h. 2 Moleküle Mangansuperoxyd und 2 Moleküle Schwefelsäure geben 2 Moleküle Manganoxydulsulfat, 2 Moleküle Wasser und 1 Molekül Sauerstoff,

$$MnO_2 + 2\,NaCl + 2\,H_2SO_4 = MnSO_4 + Na_2SO_4 + 2\,H_2O + Cl_2$$

d. h. ein Molekül Mangansuperoxyd und je zwei Moleküle Natriumchlorid und Schwefelsäure geben je 1 Molekül Manganoxydulsulfat, Natriumsulfat, Chlor und 2 Moleküle Wasser.

Da die kleinste Menge eines Elementes oder einer Verbindung, welche frei auftritt und an chemischen Reactionen theilnimmt, ein Molekül ist, so müssen chemische Prozesse eigentlich nur durch Gleichungen mit Molekularformeln, nie lediglich durch Atomzeichen ausgedrückt werden; statt obiger Gleichungen könnten nicht solche geschrieben werden

$$H + Cl = HCl$$
$$HgO = Hg + O$$
$$MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O + O$$

sie drücken zwar denselben Process aus, aber einzelne Atome H, Cl und O treten nicht frei auf, wirken auf andere nicht ein. Doch aber schreibt man öfter Atomgleichungen der Einfachheit wegen, zumal man sie leicht durch Verdopplung in Molekulargleichungen verwandeln kann.

Um chemische Gleichungen aufstellen zu können, muss man die Zusammensetzung der auf einander einwirkenden und der entstehenden Stoffe kennen, deren Coëfficienten bestimmen. Um z. B. die Zersetzungsgleichung für die Bildung von Bleinitrat, Wasser und Stickoxyd aus Salpetersäure und Blei zu finden werden die einwirkenden und entstehenden Stoffe zusammengestellt:

$$HNO_3 + Pb = Pb(NO_3)_2 + H_2O + NO$$

Das sind 5 verschiedene Substanzen, es sind 5 Unbekannte zu bestimmen, dazu sind 4 Gleichungen nöthig; 4 Unbekannte sind durch die fünfte auszudrücken, und setzt man diese = 1, so sind dadurch die übrigen Coëfficienten zu bestimmen. Setzt man den Coëfficienten von Salpetersäure = 1, nennt diejenigen der übrigen Substanzen der Reihe nach x, y, z, u, so heisst also die Gleichung

$$1\,HNO_3 + x\,Pb = y\,Pb\,(NO_3)_2 + z\,H_2O + u\,NO$$

Die Unbekannten lassen sich nun aus vier Gleichungen berechnen:

1) Wasserstoff : $1 = 2z$
2) Stickstoff : $1 = 2y + u$
3) Sauerstoff : $3 = 6y + u + z$
4) Blei : $x = y$

also ist

$z = \frac{1}{2}$; für ganze Moleküle mit 8 multiplicirt $= 4$
$6y + u + \frac{1}{2} = 3$
$2y + u = 1$
$4y + \frac{1}{2} = 2$
$4y = \frac{3}{2}$
$y = \frac{3}{8}$ „ „ „ „ „ „ $= 3$
$u = \frac{1}{4}$ „ „ „ „ „ „ $= 2$
$x = \frac{3}{8}$ „ „ „ „ „ „ $= 3$

Demnach ist die Gleichung

$$8\,HNO_3 + 3\,Pb = 3\,Pb(NO_3)_2 + 4\,H_2O + 2\,NO.$$

Es soll die Gleichung für die Bildung von Kaliumchlorat, Kaliumchlorid und Wasser aus Kaliumhydroxyd und Chlor gefunden werden:

$$KOH + Cl = KClO_3 + KCl + H_2O$$

Die Coëfficienten sind wieder wie im vorigen Beispiel, wiederum 5 Unbekannte durch 4 Gleichungen zu bestimmen, denn es sind in allen einwirkenden und entstehenden Substanzen 4 Elemente enthalten. Wird wieder für eine Unbekannte, das Kaliumhydroxyd, = 1 gesetzt, heissen die übrigen Coëfficienten x, y, z, u, so ist die Gleichung

$$1\,KOH + x\,Cl = y\,KClO_3 + z\,KCl + u\,H_2O$$

Es ist nun die Gleichung für

1) Wasserstoff : $1 = 2u$
2) Kalium : $1 = y + z$
3) Sauerstoff : $1 = 3y + u$
4) Chlor : $x = y + z$

also ist

$u = \frac{1}{2}$; für ganze Moleküle mit 6 multiplicirt = 3
$3y + u = 1$
$3y = \frac{1}{2}$
$y = \frac{1}{6}$ " " " " " " = 1
$y + z = 1$
$z = \frac{5}{6}$ " " " " " " = 5
$x = 1$ " " " " " " = 6

Demnach ist die Gleichung

$$6\,KOH + 6\,Cl = KClO_3 + 5\,KCl + 3\,H_2O.$$

Durch chemische Gleichungen werden nicht nur chemische Vorgänge am kürzesten dargelegt, sondern durch sie auch präcise ausgedrückt, welche Gewichtsmengen der auf einander wirkenden Verbindungen zu ihrer vollständigen Zersetzung und zur Gewinnung neuer Verbindungen angewendet werden müssen, welche Gewichtsmengen der letzteren erhalten werden können. Aus Molekularformeln ist das Molekulargewicht einer Verbindung zu berechnen, es ist die Summe der Atomgewichte ihrer Elemente. Vergleicht man nun bei chemischen Reactionen die Molekulargewichte der anzuwendenden und der zu gewinnenden Verbindungen unter sich und mit einander, so findet man das Verhältniss, in welchem sie verwendet werden oder entstehen müssen z. B.:

Wie viel Schwefelsäure muss zur Zersetzung von 100 Kg Natriumchlorid verwendet werden und wie viel Wasserstoffchlorid ist daraus zu gewinnen? Dass beim Einwirken von Schwefelsäure auf Natriumchlorid sich Natriumsulfat und Wasserstoffchlorid bilden, lehrt die Gleichung

$$\text{Mol.-Gew.} = \underbrace{2\,NaCl}_{117} + \underbrace{H_2SO_4}_{98} = \underbrace{Na_2SO_4}_{142} + \underbrace{2\,HCl}_{73}$$

es bedürfen 117 Kg Natriumchlorid 98 Kg Schwefelsäure und geben 73 Kg Chlorwasserstoff, nach den Gleichungen

117 : 98 = 100 : 83·7
117 : 73 = 100 : 62·3

bedürfen 100 Kg Natriumchlorid zur Zersetzung 83·7 Kg Schwefelsäure und geben 62·3 Kg Chlorwasserstoff.

Wie viel 30-procentige Salpetersäure ist zum Lösen von 100 g Silber erforderlich und wie viel Silbernitrat ist daraus zu gewinnen? Beim Einwirken von Salpetersäure auf Silber bildet sich neben Silbernitrat Wasser und Stickoxyd nach der Gleichung

$$\underbrace{Ag_3}_{324} + \underbrace{4\,HNO_3}_{252} = \underbrace{3\,AgNO_3}_{510} + \underbrace{2\,H_2O}_{36} + \underbrace{NO}_{30}$$

es bedürfen 324 g Silber zur Lösung 252 g Salpetersäure und geben 510 g Silbernitrat, nach den Gleichungen

324 : 252 = 100 : 77·7
30 : 100 = 77·7 : 259
324 : 510 = 100 : 157·4

bedürfen 100 g Silber zur Lösung 259 g 30procentige Salpetersäure und geben 157·4 g Silbernitrat.

Nach der Molekularformel einer Verbindung lassen sich leicht die in einer gewissen Menge derselben enthaltenen Mengen der sie bildenden Elemente berechnen. Die Formel für Phosphorsäure ist H_3PO_4; in einem Molekül derselben sind 3 Atome Wasserstoff, 1 Atom Phosphor und 4 Atome Sauerstoff, oder 3 Gew.-Th. Wasserstoff mit 31 Gew.-Th. Phosphor und 64 Gew.-Th. Sauerstoff verbunden, ihr Molekulargewicht ist 98. In 60 g Phosphorsäure sind demnach nach den Gleichungen

98 : 3 = 60 : 1·8
98 : 31 = 60 : 19
98 : 64 = 60 : 39·2

1·8 g. Wasserstoff, 19 g Phosphor und 39·2 g Sauerstoff. Es lässt sich ferner darnach berechnen, da 2 Moleküle Phosphorsäure einem Molekül Phosphorpentoxyd entsprechen ($2\,H_3PO_4 = P_2O_5 + 3\,H_2O$), dass 2 × 98 = 196 Gew.-Th. Phosphorsäure = 142 Gew.-Th. Phosphorpentoxyd sind, dass 60 g Phosphorsäure = 43·4 g Phosphorpentoxyd entsprechen.

Die Formel KNO_3, welche die Zusammensetzung des Kaliumnitrats ausdrückt, lehrt, dass in einem Molekül desselben 1 Atom Kalium mit 1 Atom Stickstoff und 3 Atomen Sauerstoff verbunden ist, dass es aus 39·2 Gew.-Th. Kalium, 14 Gew.-Th. Stickstoff und 48 Gew.-Th. Sauerstoff besteht, sein Molekulargewicht 101·2 ist, dass mithin in 94 g Kaliumnitrat nach den Gleichungen

$$\begin{aligned}101{\cdot}2 : 39{\cdot}2 &= 94 : 36{\cdot}4\\ 101{\cdot}2 : 14 &= 94 : 13\\ 101{\cdot}2 : 48 &= 94 : 44{\cdot}6\end{aligned}$$

36·4 g Kalium, 13 g Stickstoff und 44·6 g Sauerstoff enthalten sind. Da ein Molekül = 101·2 Gew.-Th. Kaliumnitrat ein Molekül = 63 Gew.-Th. Salpetersäure liefern kann ($KNO_3 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HNO_3$), ferner zwei Moleküle = 126 Gew.-Th. Salpetersäure einem Molekül = 108 Gew.-Th. Stickstoffpentoxyd entsprechen ($2\,HNO_3 = N_2O_5 + H_2O$), so entsprechen 94 g Kaliumnitrat nach den Gleichungen

$$\begin{aligned}101{\cdot}2 : 63 &= 94 : 58{\cdot}5\\ 202{\cdot}4 : 108 &= 94 : 50{\cdot}1\end{aligned}$$

58·5 g Salpetersäure und 50 g Stickstoffpentoxyd.

Umgekehrt lässt sich aus den relativen Gewichtsmengen der Elemente oder näheren Bestandtheile einer Verbindung, z. B. aus den durch die Analyse ermittelten Gewichtsprocenten ihrer Elemente oder ihrer näheren Bestandtheile, eine ihre Zusammensetzung ausdrückende Formel aufstellen. Man dividirt die gefundene Procentmenge der Elemente durch ihr Atomgewicht, oder die gefundene Procentmenge der näheren Verbindungen durch ihr Molekulargewicht, sucht nach den einfachsten Verhältnissen zwischen den Quotienten und drückt sie durch ganze Zahlen aus, welche die Anzahl der Atome, resp. der näheren Verbindungen in der Verbindung anzeigen, z. B.:

Im Zinnober sind bei seiner Analyse 86·2 Procent Quecksilber und 13·6 Procent Schwefel gefunden; nach den Gleichungen

$$\begin{aligned}Hg\ 86{\cdot}2 : 200 &= 0{\cdot}431\ (1)\\ S\ 13{\cdot}6 : 32 &= 0{\cdot}425\ (1)\end{aligned}$$

ist das einfachste Verhältniss zwischen den Quotienten 1 : 1, der Zinnober besteht aus je einem Atom Quecksilber und Schwefel, was die Formel HgS ausdrückt.

Im Magnesiumsulfat sind nach seiner Analyse 33·3 Procent

Schwefeltrioxyd, 16·4 Procent Magnesiumoxyd und 50·8 Procent Wasser verbunden anzunehmen; nach den Gleichungen

SO_3 33·3 : 80 = 0·416 (1)
MgO 16·4 : 40 = 0·410 (1)
H_2O 50·8 : 18 = 2·822 (7)

ist das einfachste Verhältniss zwischen den Quotienten 1 : 1 : 7, demnach die Formel für Magnesiumsulfat $SO_3, MgO, 7\,H_2O$ oder $MgSO_4, 7\,H_2O$.

Weingeist, welcher aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht, lieferte bei seiner Verbrennung Kohlendioxyd und Wasser, aus deren Gew.-Menge sich berechnen liess, dass er 52·1 Procent Kohlenstoff und 13·1 Procent Wasserstoff enthielt, der Rest von 34·8 Procent musste Sauerstoff sein; nach den Gleichungen

C 52·1 : 12 = 4·34 (2)
H 13·1 : 1 = 13·10 (6)
O 34·8 : 16 = 2·17 (1)

ist das einfachste Verhältniss zwischen den Quotienten 2 : 6 : 1, demnach die Formel für Weingeist C_2H_6O.

Allerdings ist es fraglich, ob die so aus der procentischen Zusammensetzung einer Verbindung abgeleiteten Formeln Molekularformeln sind, ob sie dazu nicht getheilt oder vervielfältigt werden müssen; verkleinert kann die Formel für Weingeist C_2H_6O nicht werden, denn sie enthält schon die kleinste Menge = 1 Atom Sauerstoff, aber verdoppelt oder verdreifacht könnte sie immerhin werden, es könnte die Molekularformel für Weingeist $C_4H_{12}O_2$ oder $C_6H_{18}O_3$ sein. Bei Feststellung der Molekularformel muss ausser der procentischen Zusammensetzung der Verbindung entweder ihr Volumgewicht im Dampfzustande (ihre Dampfdichte), oder es müssen wenigstens ihre Verbindungsverhältnisse berücksichtigt werden. Das specifische Gewicht des Weingeistdampfes bezogen auf das der Luft als Einheit bei 0° und 760 mm Barometerstand ist 1·6, also bezogen auf das specifische Gewicht des 14·43 mal leichteren Wasserstoffs als Einheit = 1·6 × 14·43 = 23·08 oder 23. Das Molekulargewicht einer Verbindung ist aber zweimal so gross, wie die Dichtigkeit ihres Dampfes, also muss es für Weingeist 2 × 23 = 46 sein, und dazu berechnet es sich auch nach der gefundenen procentischen Zusammensetzung, die das Verhältniss 2 : 6 : 1 zwischen den Atomen ergiebt, es ist die Formel $C_{2 \cdot n}\,H_{6 \cdot n}\,O_n$ =

$2 \cdot 12 + 6 + 16 = 46$, also $n = 1$, die Molekularformel für Weingeist $C_2 H_6 O$.

Oder werden in die für Weingeist zu suchende Molekularformel $C_x H_y O_z$ die Atomgewichte der Elemente eingesetzt $= C_{12x} H_y O_{16z}$, wird ferner das daraus sich ergebende Molekulargewicht durch die doppelte Dampfdichte des Weingeistes $= 2 \,.\, 23 = 46$ dividirt, so wird 1 erhalten, wenn die oben aus der procentischen Zusammensetzung des Weingeistes berechnete Formel $C_2 H_6 O$ eine Molekularformel ist:

$$\frac{12x + y + 16z}{46} = 1.$$

Um nun die gefundene procentische Zusammensetzung des Weingeistes für x, y, z anwenden zu können, muss diese Gleichung auf beiden Seiten mit 100 multiplicirt werden, also

$$\frac{100 \,.\, 12x + 100y + 100 \,.\, 16z}{46} = 100$$

und es ist nun

$$\frac{100 \,.\, 12x}{46} = 52{\cdot}1 \text{ Kohlenstoff}$$

$$\frac{100y}{46} = 13{\cdot}1 \text{ Wasserstoff}$$

$$\frac{100 \,.\, 16z}{46} = 34{\cdot}8 \text{ Sauerstoff}$$

also

$$x = \frac{52{\cdot}1 \,.\, 46}{100 \,.\, 12} = 2$$

$$y = \frac{13{\cdot}1 \,.\, 46}{100} = 6$$

$$z = \frac{34{\cdot}8 \,.\, 46}{100 \,.\, 16} = 1$$

und die Molekularformel für Weingeist $C_2 H_6 O$.

Anders ist es bei Feststellung der Molekularformel für Terpentinöl, welches nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht, bei seiner Verbrennung so viel Kohlensäure und Wasser lieferte, dass sich darnach seine procentische Zusammensetzung zu 88·2 Kohlenstoff und 11·8 Wasserstoff ergab; nach den Gleichungen

$$\begin{array}{ll} C\ 88{\cdot}2 : 12 = 7{\cdot}35 & (5) \\ H\ 11{\cdot}8 : \ 1 = 11{\cdot}8 & (8) \end{array}$$

ist das einfachste Verhältniss zwischen den Quotienten 5 : 8, demnach die Formel für Terpentinöl $C_5 H_8$, aber $C_{5 \cdot n} H_{8 \cdot n}$, worin n die zu suchende Zahl ist, mit der 5 und 8 multiplicirt werden müssen, damit die Formel dem durch die Dampfdichte des Terpentinöls bestimmten Molekulargewicht entspricht, also eine Molekularformel wird. Das specifische Gewicht des Terpentinöldampfes, d. i. die Dampfdichte des Terpentinöls in Bezug auf Luft bei 0° und 760 mm Barometerstand als Einheit ist 4·7, also in Bezug auf den 14·43 mal leichteren Wasserstoff $= 4{\cdot}7 \times 14{\cdot}43 = 67{\cdot}82$. Nun ist aber das Molekulargewicht einer Verbindung gleich seiner doppelten Dampfdichte, also das des Terpentinöls $2 \times 67{\cdot}82 = 135{\cdot}64$, und da die Molekularformel $C_{5 \cdot n} H_{8 \cdot n}$ sein soll, so muss

$$\begin{aligned} & 12 \,.\, 5 \,.\, n + 8 \,.\, n = 135{\cdot}64 \\ \text{oder} \quad & 60 \,.\, n + 8 \,.\, n = 135{\cdot}64 \\ \text{oder} \quad & 68 \,.\, n = 135{\cdot}64 \\ \text{oder} \quad & n = 1{\cdot}999 \ (2) \end{aligned}$$

die Molekularformel für Terpentinöl $C_{5 \cdot 2} H_{8 \cdot 2}$ oder $C_{10} H_{16}$ sein.

Die Feststellung der Molekularformel für Essigsäure gründet sich auf ihre Dampfdichte und ihre Verbindungsverhältnisse; sie besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; sie lieferte bei ihrer Verbrennung so viel Kohlensäure und Wasser, dass sich darnach für sie 39·8 Procent Kohlenstoff und 6·8 Procent Wasserstoff berechnete, der Rest 53·4 Procent musste Sauerstoff sein; nach der Rechnung

$$\begin{aligned} C \ 39{\cdot}8 : 12 &= 3{\cdot}32 \ (1) \\ H \ 6{\cdot}8 : 1 &= 6{\cdot}80 \ (2) \\ O \ 53{\cdot}4 : 16 &= 3{\cdot}33 \ (1) \end{aligned}$$

ist das einfachste Verhältniss zwischen den Quotienten 1 : 2 : 1, demnach die Zusammensetzung der Essigsäure zunächst durch die Formel $C H_2 O$ ausgedrückt. Die Dampfdichte der Essigsäure ist in Bezug auf Luft $= 2{\cdot}08$, also in Bezug auf Wasserstoff $2{\cdot}08 \times 14{\cdot}43 = 30{\cdot}01$; das Molekulargewicht der Essigsäure ist demnach das Doppelte der Dampfdichte $= 2 \times 30{\cdot}01 = 60{\cdot}02$. Ist die Formel $C_n H_{2 \cdot n} O_n$, so muss

$$\begin{aligned} & 12 \,.\, n + 2 \,.\, n + 16 \,.\, n = 60 \\ \text{oder} \quad & 30\, n = 60 \\ \text{oder} \quad & n = 2 \end{aligned}$$

also die Molekularformel für Essigsäure $C_2 H_4 O_2$ sein. Das wird auch durch die Zusammensetzung ihrer Salze bestätigt. 1 Molekül Essigsäure tauscht bei Bildung ihrer neutralen Salze 1 Atom Wasserstoff gegen 1 Atom Silber ein; das Molekulargewicht der Essigsäure ist also aus der Menge Silber in ihrem Salze zu finden und diese beträgt 64·7 Procent auf 35·3 Procent organische

Substanz. Unter Berücksichtigung des Atomgewichts vom Silber wird nach der Gleichung

$$64{\cdot}7 : 35{\cdot}3 = 108 : 59$$

das Molekulargewicht der noch 1 Atom Wasserstoff mehr als ihr Salz enthaltenden Essigsäure zu 59 + 1 = 60 gefunden und das entspricht nicht der Formel CH_2O, sondern der Formel $C_2H_4O_2$.

Valenz der Elemente. Alle Elemente vereinigen sich unter günstigen Verhältnissen nach ihren Atomgewichten, oder im Verhältniss einfacher Multipla derselben mit einander zu chemischen Verbindungen. Dabei zeigt aber jedes Atom die Eigenschaft, nur eine bestimmte Anzahl von Atomen anderer Elemente zu binden, darnach keines weiter mehr binden zu können, und darnach berechnet sich sein chemischer Werth, seine Valenz. Um die verschiedene Grösse der Kraft ausdrücken zu können, mit der das Atom eines Elementes ein oder mehrere Atome eines anderen zu binden vermag, setzt man die atombindende Kraft des Wasserstoffs, wie sie sich in seiner Verbindung mit Chlor, dem Wasserstoffchlorid äussert = 1; man erkennt dem Wasserstoffatom eine Verwandtschaftseinheit zu, welche durch seine Verbindung mit einem einzigen anderen Atom vollständig gesättigt ist, und bezeichnet es als einwerthig oder monovalent. Mit seiner Valenz vergleicht man dann die atombindende Kraft der Atome anderer Elemente, indem man die Anzahl von Atomen Wasserstoff oder anderer einwerthiger Elemente ermittelt, welche sich mit einem Atom der übrigen Elemente verbinden lassen, und findet ausser einwerthigen auch zwei-, drei-, vier-, fünf-, und sechswerthige, oder ausser monovalenten auch bi-, tri-, tetra-, penta-, hexavalente Elemente, z. B. in den Verbindungen

HH	H_2O	H_3N	H_4C	Cl_5Mo	Cl_6Wo
Wasserstoff.	Wasser.	Ammoniak.	Sumpfgas.	Molybdänchlorid.	Wolframchlorid.

Im Wasserstoff binden sich gegenseitig zwei einwerthige Atome; wird das eine von ihnen durch Chlor ersetzt, so ist im entstehenden Chlorwasserstoff HCl das einwerthige Wasserstoffatom durch ein Chloratom ersetzt, Chlor ist also wie Wasserstoff ein einwerthiges Element, denn es besitzen beide nur eine Verwandtschaftseinheit, mit der sie nur ein Atom eines anderen einwerthigen Elementes binden können.

Im Wasser bindet ein Sauerstoffatom zwei einwerthige Wasserstoffatome, seine atombindende Kraft ist doppelt so gross als die eines Wasserstoffatoms, es ist zweiwerthig oder bivalent; steht an Stelle des Sauerstoffs Schwefel, so bindet im Schwefelwasserstoff H_2S ein Atom Schwefel die zwei einwerthigen Wasserstoffatome, Schwefel ist demnach wie Sauerstoff ein zweiwerthiges Element, ein Atom desselben kann sich nur mit 2 Atomen eines einwerthigen, oder mit 1 Atom eines anderen zweiwerthigen Elementes verbinden.

Im Ammoniak bindet ein Stickstoffatom drei einwerthige Wasserstoffatome, seine atombindende Kraft ist dreimal so gross als die eines Wasserstoffatoms, es ist dreiwerthig oder trivalent; steht für Stickstoff Arsen, so ist im Arsenwasserstoff H_3As das Arsen ebenfalls wie der Stickstoff im Ammoniak dreiwerthig, beide besitzen drei Verwandtschaftseinheiten, mit denen sie 3 Atome eines einwerthigen, oder 1 Atom eines zwei- und 1 Atom eines einwerthigen zusammen, oder 1 Atom eines dreiwerthigen Elementes binden können.

Im Sumpfgas bindet ein Kohlenstoffatom vier einwerthige Wasserstoffatome, seine atombindende Kraft ist viermal so gross als die eines Wasserstoffatoms, es ist vierwerthig oder tetravalent; im Siliciumwasserstoff H_4Si ist das Silicium wie der Kohlenstoff im Sumpfgas vierwerthig, beide besitzen vier Verwandtschaftseinheiten, mit denen sie 4 Atome eines einwerthigen, oder 2 Atome eines zweiwerthigen, oder 1 Atom eines drei- und 1 Atom eines einwerthigen Elementes zusammen binden können.

Im Molybdänchlorid und Wolframchlorid ist ein fünfwerthiges oder pentavalentes Molybdänatom und ein sechswerthiges oder hexavalentes Wolframatom mit fünf resp. sechs einwerthigen Chloratomen verbunden; stets finden sie sich in ihren Verbindungen mit so vielen Atomen ein- oder mehrwerthiger Elemente verbunden, als ihrer atombindenden Kraft, ihren fünf resp. sechs Verwandtschaftseinheiten entspricht.

Die Atome einiger Elemente, wie die des Stickstoffs, Phosphors, Arsens, Antimons binden bald drei, bald fünf Atome eines einwerthigen Elementes, sind also bald drei- bald fünfwerthig; die Verbindungen aber, in denen sie fünfwerthig erscheinen, existiren nur fest und flüssig, zerlegen sich beim Ueberführen in Dampf in zwei Verbindungen, in deren einer dann das vorher fünfwerthige Element wieder dreiwerthig erscheint. Ein

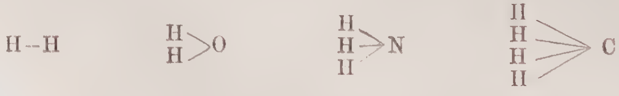
Molekül Ammoniumchlorid NH_4Cl, in dem ein Stickstoffatom mit vier einwerthigen Wasserstoffatomen und einem einwerthigen Chloratom verbunden, also fünfwerthig ist, zerlegt sich beim Erhitzen in ein Molekül Chlorwasserstoff HCl und ein Molekül Ammoniak H_3N, in dem der Stickstoff dreiwerthig ist, was daraus zu ersehen ist, dass sein Dampfvolumen nur 13·37 mal so viel als ein gleich grosses Wasserstoffvolumen wiegt. Wäre der Dampf des Ammoniumchlorids unzersetzt, so müsste sein Volumen 26·74 mal so viel als ein gleiches Wasserstoffvolumen wiegen; denn das Molekulargewicht des Ammoniumchlorids NH_4Cl berechnet sich zu 53·5 und dieses durch 2 dividirt gäbe das auf Wasserstoff als Einheit bezogene Volumgewicht seines Dampfes = 26·74; so ist es aber nur die Hälfte dieser Zahl, weil 4 Volume Dampf ein Molekül Chlorwasserstoff HCl und 1 Molekül Ammoniak enthalten

$$\frac{36{\cdot}5 + 17}{4} = 13{\cdot}37.$$

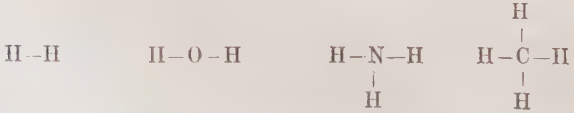
Gewöhnlich wird die Valenz eines Elementatomes nicht besonders bezeichnet; soll es aber geschehen, so setzt man nach Odling's Vorschlage über das Atomzeichen, oder oben an seine rechte Seite eine seiner Valenzen entsprechende Anzahl von Accenten, oder drückt sie in römischen Zahlen an derselben Stelle gesetzt aus:

$$\overset{\prime}{H},\ H';\ \overset{\prime\prime}{O},\ O'';\ \overset{\prime\prime\prime}{N}.\ N''';\ \overset{\prime\prime\prime\prime}{C},\ C'''';\ \overset{IV}{C};\ \overset{V}{As};\ \overset{VI}{Wo};$$

die Accente sind auch nach Couper's Vorschlage durch Linien zu ersetzen, welche jedes Atom einer Verbindung mit dem Zeichen des Atomes verbindet, durch dessen Verwandtschaft es in der Verbindung gebunden wird:



oder



$$H-H \qquad H-O-H \qquad \begin{array}{c} H-N-H \\ | \\ H \end{array} \qquad \begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-H \\ | \\ H \end{array}$$

die Anzahl der bei einem Atomzeichen zusammenlaufenden Linien giebt die Valenz des Atomes an.

Die Valenz der Elemente ist folgende:

Einwerthige Elemente.

Wasserstoff	H
Chlor	Cl
Brom	Br
Jod	J
Fluor	Fl
Kalium	K
Natrium	Na
Lithium	Li
Cäsium	Cs
Rubidium	Rb
Silber	Ag

Zweiwerthige Elemente.

Sauerstoff	O
Schwefel	S
Selen	Se
Tellur	Te
Barium	Ba
Strontium	Sr
Calcium	Ca
Magnesium	Mg
Beryllium	Be
Zink	Zn
Cadmium	Cd
Indium	In
Kupfer	Cu
Quecksilber	Hg
Yttrium	Y
Erbium	Er
Cer	Ce
Lanthan	La
Didym	Di

Dreiwerthige Elemente.

Bor	B
Wismuth	Bi
Gold	Au

Drei- und fünfwerthige Elemente.

Stickstoff	N
Phosphor	P
Arsen	As
Antimon	Sb
Tantal	Ta
Niob	Nb
Vanadin	V

Vierwerthige Elemente.

Kohlenstoff	C
Silicium	Si
Titan	Ti
Zirkonium	Zr
Thorium	Th
Zinn	Sn
Platin	Pt
Palladium	Pd
Iridium	Ir
Rhodium	Rh
Osmium	Os
Ruthenium	Ru
Eisen	Fe
Mangan	Mn
Chrom	Cr
Kobalt	Co
Nickel	Ni
Aluminium	Al
Uran	Ur

Fünfwerthiges Element.

Molybdän	Mo

Sechswerthiges Element.

Wolfram	Wo

Die Elemente verbinden sich mit einander und ersetzen sich auch gegenseitig nach Maassgabe der Valenz ihrer Atome, sie sind im Verhältniss ihrer Valenz aequivalent. Das Atom eines einwerthigen Elementes tritt nur mit einem andern einwerthigen in Verbindung, kann nur für das Atom eines andern einwerthigen Elementes in eine Verbindung eintreten, das Atom eines zweiwerthigen Elementes sich mit zwei Atomen eines einwerthigen, oder einem Atom eines zweiwerthigen Elementes verbinden, auch an Stelle von zwei Atomen eines einwerthigen, oder von einem Atom eines zweiwerthigen Elementes treten und so fort:

$$\begin{aligned}
&HH &&+ ClCl &&= 2\,HCl \\
&PbPb &&+ OO &&= 2\,PbO \\
&KHO &&+ H_2S &&= KHS &&+ H_2O \\
&SbCl_3 &&+ H_2O &&= SbOCl &&+ 2\,HCl \\
&CH_4 &&+ 2\,O_2 &&= CO_2 &&+ 2\,H_2O \\
&PCl_5 &&+ H_2O &&= POCl_3 &&+ 2\,HCl \\
&2\,SbCl_5 &&+ 5\,H_2S &&= Sb_2S_5 &&+ 10\,HCl
\end{aligned}$$

Demnach lässt sich auch die Valenz eines Elementes durch die Untersuchung feststellen, mit wie vielen Atomen des einwerthigen Wasserstoffs, oder eines andern einwerthigen Elementes ein Atom desselben sich verbinden lässt, oder wie viele Wasserstoffatome ein Atom desselben in Verbindungen ersetzen kann. Chlor, Jod, Brom sind einwerthig, weil ein Atom derselben sich nur mit einem Atom Wasserstoff verbinden lässt und ein Atom Wasserstoff in Verbindungen ersetzen kann; Kalium, Natrium, Silber sind einwerthig, weil ein Atom derselben nur mit einem Atom Jod, Chlor, Brom sich vereinigt findet, oder für ein Atom Wasserstoff in Verbindungen eintritt; Sauerstoff, Schwefel sind zweiwerthig, weil ein Atom derselben mit zwei Atomen Wasserstoff sich verbindet, Blei, Kupfer, Zink sind zweiwerthig, weil ein Atom derselben sich mit einem Atom Sauerstoff oder Schwefel, oder mit zwei Atomen Chlor oder Jod vereinigt finden, auch für zwei Atome Wasserstoff in Verbindungen eintritt u. s. w.

Bei der Vereinigung der Atome zu Verbindungen sättigen sich ihre Verwandtschaftseinheiten gegenseitig. Beim Verbrennen von Sumpfgas in Sauerstoff entstehen Kohlendioxyd und Wasser:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$$

für seine vier Wasserstoffatome treten zwei Sauerstoffatome ein, deren Valenz die gleiche ist; andererseits werden in den beiden verbrauchten Molekülen Sauerstoff je ein Atom durch zwei Atome Wasserstoff ersetzt, die vier Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs werden durch zwei zweiwerthige Atome Sauerstoff gesättigt, die zwei des Sauerstoffs in dem Kohlendioxyd durch je zwei von den vieren des Kohlenstoffs, im Wasser durch die zwei Verwandtschaftseinheiten zweier Wasserstoffatome. Wenn in den Verbindungen die den Atomen zugehörigen Verwandtschaftseinheiten sich ohne Rest sättigen, wenn die atombindende Kraft eines oder mehrerer Elemente zur Bindung eines oder mehrerer anderer Atome gerade verbraucht ist, so ist eine gesättigte Verbindung, oder ein geschlossenes Molekül gebildet; wenn aber von den ihren Atomen zugehörigen Verwandtschaftseinheiten eine oder einige zu ihrer gegenseitigen Bindung nicht verbraucht sind, sondern ungesättigt bleiben, so ist eine ungesättigte Verbindung, oder ein offenes Molekül gebildet. Während gesättigte Verbindungen sich nicht mehr mit anderen Atomen oder ungesättigten Atomgruppen zu vereinigen vermögen, können es ungesättigte Verbindungen, bis die ungesättigten Verwandtschaftseinheiten ihrer Atome durch die anderer Atome oder ungesättigter Verbindungen gesättigt sind.

Gesättigte Verbindungen sind

$Ag-J$

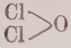
Silberjodid.

$Zn=O$

Zinkoxyd.

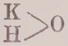
$B\equiv N$

Borstickstoff.



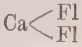
$\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}>O$

Chlormonoxyd.



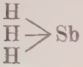
$\begin{matrix}K\\H\end{matrix}>O$

Kaliumhydroxyd.

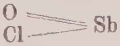


$Ca<\begin{matrix}Fl\\Fl\end{matrix}$

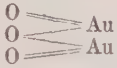
Calciumfluorid.



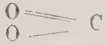
Wasserstoffantimonid.



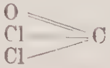
Antimonylchlorür.



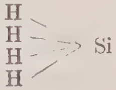
Goldoxyd.



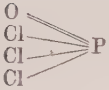
Kohlendioxyd.



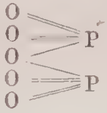
Carbonylchlorür.



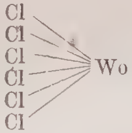
Siliciumwasserstoff.



Phosphoroxychlorid.



Phosphorpentoxyd.



Wolframchlorid.

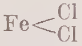
Ungesättigte Verbindungen sind

$N=O$

Stickoxyd.

$C=O$

Kohlenoxyd.



$Fe<\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$

Eisenchlorür.

$Au=O$

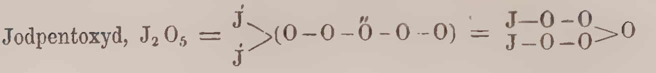
Goldoxydul.

In allen diesen Verbindungen ist es immer das die grösseste Valenz besitzende Atom, welches durch seine Verwandtschaftseinheiten die übrigen Atome bindet, und bei den ungesättigten Verbindungen sogar noch eine oder mehrere Verwandtschaftseinheiten ungesättigt behält. Das ist nicht immer der Fall. Oft kommt es vor, dass sich erst mehrere Atome desselben Elementes in einer Verbindung unter sich binden, dabei jedes Atom eine oder mehrere Verwandtschaftseinheiten einbüsst, und dann dieser Atomcomplex die anderen Atome mit den Verwandtschaftseinheiten bindet, welche ihm noch übrig geblieben sind, z. B.

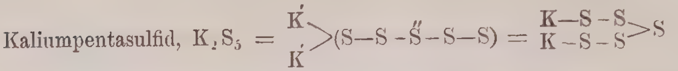
Schwefeldioxyd, $SO_2, = \overset{''}{S}=(O''-O), = S<\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}$

Schwefeltrioxyd, $SO_3, = \overset{''}{S}=(O-O''-O), = S<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>O$

Chlorsäure, $HClO_3 = \overset{\prime}{H}-(O-\overset{\prime\prime}{O}-O)-\overset{\prime}{Cl}$

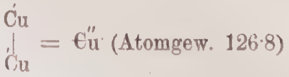


Jodpentoxyd, $J_2O_5 = \begin{matrix}\overset{\prime}{J}\\ \overset{\prime}{J}\end{matrix}\!>\!(O-O-\overset{\prime\prime}{O}-O-O) = \begin{matrix}J-O-O\\ J-O-O\end{matrix}\!>\!O$

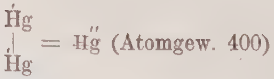


Kaliumpentasulfid, $K_2S_5 = \begin{matrix}\overset{\prime}{K}\\ \overset{\prime}{K}\end{matrix}\!>\!(S-S-\overset{\prime\prime}{S}-S-S) = \begin{matrix}K-S-S\\ K-S-S\end{matrix}\!>\!S$

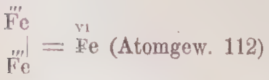
Solche gegenseitige Bindung gleichartiger Atome unter Sättigung ihrer Valenzen findet auch zwischen den Atomen einiger mehrwerthiger Metalle in mehreren ihrer Verbindungen statt. Kupfer und Quecksilber sind zweiwerthige Metalle, wie es sich im Kupferoxyd CuO, Kupferchlorid $CuCl_2$, Quecksilberoxyd HgO, Quecksilbersulfid HgS, Quecksilberchlorid $HgCl_2$ u. a. zeigt; in anderen ihrer Verbindungen aber binden sich im Molekül zwei Atome der Metalle unter gegenseitiger Sättigung je einer ihrer Verwandtschaftseinheiten und bilden so eine Gruppe zweier Atome, die selbst zweiwerthig ist, die mit einem Atom Sauerstoff, Schwefel, mit zwei Atomen Chlor verbunden vorkommt. Chrom und Eisen sind vierwerthig, obgleich ihre Atome in einigen ungesättigten Verbindungen nur mit einem zweiwerthigen, oder mit zwei einwerthigen Atomen verbunden vorkommen; in vielen ihrer Verbindungen aber finden sich zwei Atome dieser Metalle unter gegenseitiger Sättigung je einer ihrer Verwandtschaftseinheiten und bilden eine Gruppe zweier Atome, die sechswerthig ist, mit drei Atomen eines zweiwerthigen, mit sechs Atomen eines einwerthigen Elementes vereinigt vorkommt. Solche durch Bindung zweier gleichartiger Metallatome entstandene Atomgruppe, welche wohl Elementradikal genannt wird, wird öfter durch das horizontal durchstrichene Atomzeichen des Metalles bezeichnet und es repräsentirt dieses dann natürlich auch das doppelte Atomgewicht:



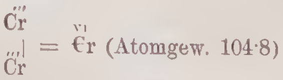
$\begin{matrix}\overset{\prime}{Cu}\\ |\\ \overset{\prime}{Cu}\end{matrix} = \overset{\prime\prime}{\cancel{C}u}$ (Atomgew. 126·8)



$\begin{matrix}\overset{\prime}{Hg}\\ |\\ \overset{\prime}{Hg}\end{matrix} = \overset{\prime\prime}{\cancel{H}g}$ (Atomgew. 400)



$\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{Fe}\\ |\\ \overset{\prime\prime\prime}{Fe}\end{matrix} = \overset{\mathrm{VI}}{\cancel{F}e}$ (Atomgew. 112)



$\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{Cr}\\ |\\ \overset{\prime\prime\prime}{Cr}\end{matrix} = \overset{\mathrm{VI}}{\cancel{C}r}$ (Atomgew. 104·8)

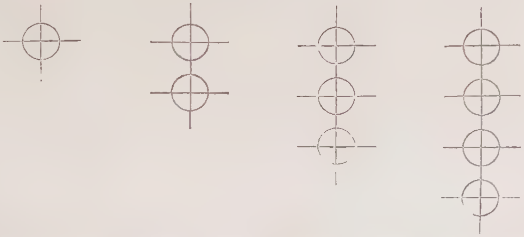
Verbindungen, in denen solche Elementradikale vorkommen, sind z. B.

$\cancel{C}uCl_2$	$\cancel{C}uO$	$\cancel{C}uS$
Kupferchlorür.	Kupferoxydul.	Kupfersulfür.

$\mathrm{Hg}\,\mathrm{J}_2$ Quecksilberjodür.	$\mathrm{Hg}\,\mathrm{O}$ Quecksilberoxydul.	$\mathrm{Hg}\,\mathrm{S}$ Quecksilbersulfür.
$\mathrm{Fe}\,\mathrm{Cl}_6$ Eisenchlorid.	$\mathrm{Fe}\,\mathrm{O}_3$ Eisenoxyd.	$\mathrm{Cr}\,\mathrm{O}_3$ Chromoxyd.

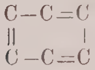
Die gegenseitige Bindung der Atome unter theilweiser Sättigung ihrer Verwandtschaftseinheiten findet sich stets bei mehreren in Verbindungen vorkommenden Kohlenstoffatomen. Der Kohlenstoff ist vierwerthig; so zeigt er sich, wenn nur ein Atom desselben im Molekül einer Verbindung vorkommt, im Sumpfgas CH_4, im Kohlendioxyd CO_2; kommen darin aber mehrere Kohlenstoffatome vor, so binden sie sich gegenseitig unter theilweiser Sättigung je einer, oder abwechselnd je einer und zweier Verwandtschaftseinheiten, und den dann bleibenden Verwandtschaftseinheiten entsprechend binden sie andere Atome.

In allen organischen Körpern, die zu den sogenannten Fettkörpern gezählt werden, sich auf Sumpfgas CH_4 beziehen lassen, binden sich die Kohlenstoffatome unter Sättigung je einer Verwandtschaftseinheit: 2 Atome Kohlenstoff $\overset{'''}{C}-\overset{'''}{C}$ sind sechswerthig, 3 Atome $\overset{'''}{C}-\overset{''}{C}-\overset{'''}{C}$ sind achtwerthig, 4 Atome $\overset{'''}{C}-\overset{''}{C}-\overset{''}{C}-\overset{'''}{C}$ sind zehnwerthig, wie es sich in folgender graphischer Darstellung zeigt, wo die Endpunkte der Linien freie Verwandtschaftseinheiten der als Kreise gezeichneten Kohlenstoffatome ausdrücken:

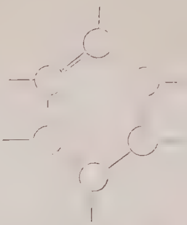


Die Endglieder dieser eine offene Kette bildenden Kohlenstoffatome sind dreiwerthig, die übrigen als Zwischenglieder auftretenden Kohlenstoffatome zweiwerthig; die Valenz der Kohlenstoffatomgruppe ist gleich der mit zwei zu multiplicirenden Anzahl der Kohlenstoffatome $+ 2$, und dieser Valenz entsprechend bindet sie andere Elemente: CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}.

Alle organischen Körper, die als aromatische Verbindungen bezeichnet werden, lassen sich auf eine kohlenstoffhaltige Atomgruppe, das Benzol C_6H_6 beziehen, in dem sich sechs Kohlenstoffatome gegenseitig unter abwechselnder Sättigung je einer und zweier Verwandtschaftseinheiten binden; die sechs Kohlenstoffatome des Benzols sind sechswerthig:



oder graphisch:



Jedes dieser als Glieder einer geschlossenen Kette auftretenden Kohlenstoffatome ist einwerthig, die Valenz der Kohlenstoffatomgruppe gleich der darin enthaltenen Anzahl von Kohlenstoffatomen und dieser Valenz entsprechend sind damit sechs einwerthige Elemente verbunden, z. B. C_6H_6, C_6H_5Br, $C_6H_3Cl_3$, C_6Cl_6.

In einigen organischen Verbindungen ist nach ihrem chemischen Verhalten die Bindung der Kohlenstoffatome durch gegenseitige Sättigung je zweier oder gar dreier Verwandtschaftseinheiten anzunehmen.

Radikale. Wie in vielen Verbindungen mehrere Atome gleichartiger Elemente sich gegenseitig unter theilweiser Sättigung ihrer Valenzen binden, so sind in anderen auch die Atome ungleichartiger Elemente mit einander zu Gruppen vereinigt anzunehmen, in denen die Atome ihre Verwandtschaftseinheiten bei eigener Bindung theilweis ausgeglichen haben und nur mit dem Rest derselben andere Atome oder Atomgruppen binden. Solche aus ungleichartigen Elementen bestehende Atomgruppen sind ungesättigte Verbindungen, deren Valenz sich aus ihren noch freien Verwandtschaftseinheiten ergiebt. Selten können sie isolirt werden; aber bei chemischen Processen treten sie unverändert aus ihren Verbindungen sogleich in andere Verbindungen ein und zwar nach Maassgabe ihrer Valenz für ein oder mehrere Atome oder Atomgruppen, woraus wohl zu schliessen ist, dass ihre Atome fester mit einander, als mit den übrigen Atomen des Körpers verbunden sind, dass sich die Anziehung zwischen ihren Atomen in höherem Grade äussert, als zwischen ihnen und den übrigen Atomen. Solche ungesättigte Atomgruppen ungleichartiger Elemente, welche bei Bildung und Zersetzung vieler Verbindungen wie Atome erscheinen, heissen Radikale, oder zusammengesetzte Radikale zum Unterschiede von ungesättigten Atomgruppen gleichartiger Elemente, den Elementradikalen (S. 152). Die Valenz der Radikale ist gleich der Differenz zwischen den Verwandtschaftseinheiten eines darin enthaltenen Atomes oder Elementradikales und der Summe der Verwandtschaftseinheiten der übrigen Atome, und wie bei den Atomen, wird sie durch Striche oder römische Zahlen ausgedrückt, die oben über, oder an die rechte Seite des in Klammern eingeschlossenen Radikales geschrieben werden.

Im Kaliumhydroxyd KHO ist ein Sauerstoffatom mit einem Wasserstoff- und einem Kaliumatom verbunden, es ist eine gesättigte Verbindung; seine Bildung aus Kalium und Wasser unter Wasserstoffentwicklung, sowie seine Zersetzungen mit anderen Verbindungen sind am einfachsten zu erklären, wenn man darin das Kaliumatom mit dem Radikal Hydroxyl OH verbunden annimmt. Im Hydroxyl ist das zweiwerthige Sauerstoffatom mit dem einwerthigen Wasserstoffatom verbunden, es besitzt noch eine freie Verwandtschaftseinheit, mit der es das einwerthige Kaliumatom bindet: Formel für Kaliumhydroxyd ist $K'(OH)'$.

Im Schwefeltrioxyd SO_3 können die drei Sauerstoffatome zusammen gruppirt zweiwerthig sein und mit dem zweiwerthigen Schwefelatom eine gesättigte Verbindung bilden (S. 151). Das chemische Verhalten des Schwefeltrioxyds spricht aber dafür, dass zwei Sauerstoffatome mit dem Schwefelatom fester als das dritte verbunden sind, dass darin das Radikal Sulfuryl SO_2 enthalten ist; das zweiwerthige Schwefelatom ist hier im Radikal an zwei zweiwerthige Sauerstoffatome gebunden, das Radikal enthält also noch zwei freie Verwandtschaftseinheiten, mit denen es das dritte Sauerstoffatom bindet: Formel des Schwefeltrioxyds $(SO_2)''O''$.

Die Schwefelsäure H_2SO_4 ist als gesättigte Verbindung aufzufassen, in der das zweiwerthige Radikal Sulfuryl mit zwei einwerthigen Radikalen Hydroxyl verbunden ist: Formel $(SO_2)''(OH)'_2$; die Phosphorsäure enthält das dreiwerthige Radikal Phosphoryl PO mit drei einwerthigen Radikalen Hydroxyl verbunden: Formel $(PO)'''(OH)'_3$, u. s. w.

Im Weingeist C_2H_6O binden sich zwei Kohlenstoffatome mit je einer Verwandtschaft, sind also sechswerthig; sie würden mit sechs einwerthigen Wasserstoffatomen und einem zweiwerthigen Sauerstoffatom verbunden eine ungesättigte Verbindung bilden; aber wie sich aus dem chemischen Verhalten des Weingeistes ergiebt, sind fünf Wasserstoffatome an die Kohlenstoffatome, das sechste an das Sauerstoffatom gebunden; es ist im Weingeist das einwerthige Radikal Aethyl C_2H_5 mit dem einwerthigen Radikal Hydroxyl verbunden, seine Zusammensetzung drückt die Formel $(C_2H_5)'(OH')$ aus. Oder der Weingeist ist Sumpfgas CH_4, in dem ein Wasserstoffatom durch das einwerthige Radikal Methyl CH_3, ein anderes durch das einwerthige Radikal Hydroxyl ersetzt ist: Formel für Weingeist $CH_2(CH_3')(OH')$.

In der Essigsäure $C_2H_4O_2$ sind die beiden sechswerthigen Kohlenstoffatome mit drei einwerthigen Wasserstoffatomen und einem zweiwerthigen Sauerstoffatom zum einwerthigen Radikal Acetyl C_2H_3O verbunden, dieses wieder mit einem einwerthigen Radikal Hydroxyl: Formel für Essigsäure $(C_2H_3O)'(OH)'$. Oder die Essigsäure ist auf Sumpfgas CH_4 zu beziehen, in dem ein Wasserstoffatom durch ein einwerthiges Radikal Methyl CH_3 ersetzt ist, in dem wieder zwei Wasserstoffatome durch ein Sauerstoffatom, und das dritte Wasserstoffatom durch Hydroxyl ersetzt sind: Formel für Essigsäure $CH_3(CO{-}OH')$.

Das Toluol C_7H_8 ist seinem chemischen Verhalten nach auf das geschlossene Molekül Benzol C_6H_6 zu beziehen, in dem ein Wasserstoffatom durch das einwerthige Radikal Methyl CH_3 ersetzt ist; von den sechs Kohlenstoffatomen ist jedes nach gegenseitiger Bindung noch einwerthig, fünf binden je ein Wasserstoffatom und das sechste ein einwerthiges Radikal Methyl: Formel für Toluol $C_6H_5(CH_3)$.

Auch die Benzoësäure $C_7H_6O_2$ ist ihrem chemischen Verhalten nach auf Benzol C_6H_6 zu beziehen, in dem ein Wasserstoffatom durch ein Radikal Methyl ersetzt ist, in letzterem aber sind zwei Wasserstoffatome durch ein Sauerstoffatom und ein Wasserstoffatom durch Hydroxyl ersetzt $= CO{-}OH$: Formel der Benzoësäure $C_6H_5(CO{-}OH)$.

Wie die Atome nicht frei, sondern nur zu Molekülen vereinigt vorkommen, so treten auch ein-, drei-, überhaupt ungradwerthige Radikale nicht selbstständig auf, sondern stets mit einander zu Molekülen vereinigt, z. B.

$$\begin{array}{ccc} NH_4 & CN & CH_3 \\ | & | & | \\ NH_4 & CN & CH_3 \\ \text{Ammonium.} & \text{Dicyan.} & \text{Dimethyl.} \end{array}$$

nur diese Moleküle der Radikale erfüllen dampfförmig den Raum von zwei Volumen Wasserstoff. Ausnahmen machen hiervon Stickstoffoxyd NO und Stickstoffdioxyd NO_2; sie erscheinen in Verbindungen wie ein Atom, können für ein Wasserstoffatom in Verbindungen eintreten, sind aber isolirt wie Moleküle aufzufassen, da sie beide (Stickstoffdioxyd wenigstens bei 150° und darüber) den Raum zweier Volume Wasserstoff erfüllen. Gradwerthige Radikale können frei auftreten, erfüllen den Raum von zwei Volumen Wasserstoff, z. B.

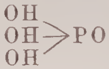
$S\overset{''}{O}_2$	$C\overset{''}{O}$	$C_2\overset{''}{H}_4$	$C_2H_2^{\mathrm{IV}}$
Sulfuryl.	Carbonyl.	Aethylen.	Acetylen.

Die kohlenstoffhaltigen Radikale können jedoch auch als gesättigte Verbindungen gelten, wenn, wie es bei vielen wahrscheinlich ist, ihre Kohlenstoffatome bei gegenseitiger Bindung mehr als je eine Verwandtschaftseinheit gesättigt haben. Sind im Aethylen beide Kohlenstoffatome durch je zwei Verwandtschaftseinheiten gebunden, so sind sie selbst vierwerthig und mit vier einwerthigen Wasserstoffatomen verbunden $\begin{array}{l} C = H_2; \\ \| \\ C = H_2 \end{array}$ sind im Acetylen beide Kohlenstoffatome durch je drei Verwandtschaftseinheiten gebunden, so sind sie zweiwerthig und mit zwei einwerthigen Wasserstoffatomen zur gesättigten Verbindung vereinigt $\begin{array}{l} C - H \\ ||| \\ C - H. \end{array}$

Chemische Formeln. Die mit Atomzeichen geschriebenen Molekularformeln sollen die Constitution der chemischen Verbindungen ausdrücken, sollen Constitutionsformeln sein. Wird nun in einer Formel nur die Art und Zahl der in einem Molekül einer Verbindung vorkommenden Elemente ausgedrückt, so ist sie eine *empirische Formel*, wie z. B. die Formel für Salpetersäure HNO_3, Phosphorsäure H_3PO_4, Essigsäure $C_2H_4O_2$, Zinkhydroxyd ZnH_2O_2, Aethylamin C_2H_7N, Harnstoff CH_4N_2O u. a. Es sind aus solchen empirischen Formeln wohl die elementaren Bestandtheile der Verbindungen zu ersehen, aber es ist daraus nicht der Grad der Bindung der einzelnen Atome, ihre Stellung zu einander, nicht der Gehalt der Verbindungen an Radikalen und nicht ihr Charakter als gesättigte oder ungesättigte Verbindungen zu erkennen. Man kann daraus auch nicht den Schluss ziehen, welche Atome oder Atomgruppen darin vorzugsweise durch andere ersetzt, welche davon am leichtesten getrennt werden können. Alles das erkennt man dagegen aus einer rationellen Formel; sie erst drückt die Constitution der Verbindungen aus; in ihr sind die zu Radikalen vereinigten Atome verbunden dargestellt, die Valenz der Elemente und Radikale ist daraus zu ersehen, sie lässt die Aehnlichkeit der sie bezeichnenden Verbindung mit anderen leicht erkennen und mit einiger Sicherheit den Weg finden, auf welchem eine Zersetzung oder Verbindung derselben herbeigeführt werden kann. Rationelle Formeln der oben angeführten mit empirischen Formeln bezeichneten Verbindungen sind für

Salpetersäure: $(OH)NO_2$ oder $OH.NO_2$ oder $OH—NO_2$

Phosphorsäure: $(OH)_3PO$ oder

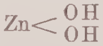


$$\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\!\!>PO$$

Essigsäure: $(OH)C_2H_3O$ oder $OH.CO.CH_3$ oder

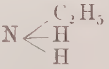
$$CO<\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}$$

Zinkhydroxyd: $Zn(OH)_2$ oder



$$Zn<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

Aethylamin: $C_2H_5(NH_2)$ oder $C_2H_5.NH_2$ oder

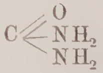


$$N\!\!\leftarrow\!\!\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}$$

Harnstoff: $CO(NH_2)_2$ oder

$$CO<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$$

oder



$$C\!\!\leftarrow\!\!\begin{matrix}O\\NH_2\\NH_2\end{matrix}$$

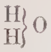
Bevor über die Gruppirung der Atome in ihren Verbindungen, über ihre Verwandtschaft zu einander auf Grund experimenteller Untersuchung Ansichten existirten, konnten nur empirische Formeln geschrieben werden; sie werden noch jetzt oft geschrieben ihrer Einfachheit wegen. Allein wenn es gilt, das chemische Verhalten der Verbindungen, die bei ihrer Bildung und Zersetzung stattfindenden chemischen Processe darzulegen, so wird ihre Constitution durch rationelle Formeln ausgedrückt. In den sechziger Jahren dieses Jahrhunderts wurden als rationelle Formeln vielfach typische Formeln geschrieben, aber da sie die Constitution einer Verbindung oft nicht genügend erkennen liessen, wurden statt ihrer die sogenannten Structurformeln eingeführt.

a. **Typische Formeln.** Bereits 1838 hatte **Regnault** auf die Erhaltung der Gruppirung der Atome im Molekül beim Uebergange einer Verbindung in eine andere durch Substitution eines Theils ihrer Atome durch andere hingewiesen, und 1839

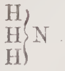
Dumas ausgesprochen, dass viele organische Verbindungen unter Fortdauer ihres Grundcharakters bestehen blieben, wenn ihre Wasserstoffatome durch Chloratome oder ähnliche Atome ersetzt würden; solche substituirte Verbindungen gehörten der nämlichen Gattung an, hätten gleichen chemischen Typus, wenn sie nur dieselbe Anzahl von Atomen auf dieselbe Weise verbunden enthielten und dabei mit gleichen Grundeigenschaften begabt wären. Das Streben, selbst anscheinend ungleiche Verbindungen als doch im Wesentlichen in derselben Weise zusammengesetzt zu erfassen, führte zur Aufstellung der Typentheorie, welche von Dumas begründet, später durch die Untersuchungen von Hunt, Hofmann, Williamson erweitert und namentlich durch Gerhardt's Forschungen ausgebildet worden ist. Nach dieser Theorie wurden die chemischen Verbindungen in Gruppen zusammengefasst, deren Glieder hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens Uebereinstimmung zeigten und trotz der Verschiedenheit ihrer Elemente unter denselben Verhältnissen gleiche Zersetzungen erlitten. Zu solchen Gruppen wurden Verbindungen zusammengestellt, welche bis auf eine aus verschiedenen Elementen bestehend von einem nur ein einziges Atom im Molekül enthielten: Zur ersten Gruppe gehörten Verbindungen, in denen ein Atom eines Elementes mit einem Atom eines anderen Elementes verbunden war, auch nur mit einem einzigen andern Atom sich verbinden konnte (1 : 1); in den Verbindungen der zweiten Gruppe war ein Atom mit zwei (1 : 2), in denen der dritten Gruppe mit drei (1 : 3), der vierten Gruppe mit vier (1 : 4), der fünften Gruppe mit fünf (1 : 5). der sechsten Gruppe mit sechs anderen Atomen (1 : 6) verbunden. Aus jeder dieser Gruppen wurde nun eine Verbindung als Repräsentant aller ihr ähnlich zusammengesetzten herausgenommen und als Typus (*τύπος*, Zeichen, Gestalt) hingestellt. Für die drei ersten Gruppen hatte Gerhardt, für die vierte Kekulé die Typen aufgestellt, die beiden letzten wurden durch spätere Untersuchungen einiger seltener Verbindungen nöthig:

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$

Wasserstoff.


$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$

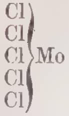
Wasser.


$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$

Ammoniak.

$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}C$

Sumpfgas.


$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}Mo$

Molybdänchlorid.

$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}Wo$

Wolframchlorid.

Auf einen dieser Typen wurden chemische Verbindungen bezogen, die gleiche Zersetzungen wie er selbst zu erleiden im Stande waren; vom Typus wurden sie abgeleitet und damit ausgedrückt, dass sie nicht nur in ihrer Zusammensetzung, sondern auch hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens mit der als Typus aufgestellten Verbindung übereinstimmten, nach ihren Zersetzungen zu urtheilen wie diese typische Verbindungen aufzufassen seien, in der die Atome ganz oder theilweis durch andere Atome oder Radikale ersetzt seien.

Mit Aufstellung solcher Typen und der Ableitung von Verbindungen von denselben wurde nicht nur eine Classification vieler chemischen Verbindungen, damit eine Uebersicht derselben ermöglicht, sondern unwillkürlich wurden auch Schlüsse auf ihre Zusammensetzung gemacht und eine Ansicht über ihre Constitution durch die typische Formel ausgedrückt. Allein nach Gerhardt's Auffassung sollten die typischen Formeln lediglich Umsetzungsformeln sein, sie sollten nur Ausdrücke für die Metamorphosen der Verbindungen, die Umlagerung ihrer bei Zersetzungen in Bewegung befindlichen Atome sein, aber in keiner Weise die Lagerung der Atome im Molekül einer in Ruhe befindlichen Verbindung ausdrücken. Insofern auch eine Verbindung bei verschiedenen Reactionen, die zwei Typen charakterisirten, von zwei verschiedenen Typen sich ableiten liess, konnte die für sie geschriebene typische Formel verschieden sein, je nachdem durch sie die eine oder die andere Zersetzung derselben ausgedrückt werden sollte. Die typischen Formeln waren noch keine rationellen Formeln, sollten keine Constitutionsformeln sein. Das sind sie aber geworden, nachdem aus den aufgestellten chemischen Typen der Begriff von der Valenz der Atome sich entwickelt hatte, nachdem das Vermögen der Atome erkannt war, eine bestimmte Anzahl anderer Atome zu binden, und eine vom Typus abgeleitete Verbindung wie die typische angesehen werden konnte, deren Atome durch andere Atome oder Radikale von gleicher Valenz ersetzt waren.

Die Atome der Elemente, welche vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ abgeleitete Verbindungen bilden, H, Cl, Br, J, Fl, bilden unter sich nur Verbindungen, welche dem Wasserstofftypus angehören; in allen anderen Typen treten sie in der Mehrzahl auf, durch ihre Anzahl wird der Typus charakterisirt. Von allen diesen Elementen kann ein Atom sich nur mit einem Atom Wasserstoff verbinden, sie alle sind einwerthig; vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ werden nur Verbindungen abgeleitet, in denen ein Atom eines einwerthigen Elementes oder ein einwerthiges Radikal mit einem Atom eines andern einwerthigen Elementes oder einem Radikal verbunden ist. Die Atome, welche einzeln im zweiten, dritten, vierten, fünften und sechsten Typus auftreten, haben zwei-, drei-, vier-, fünf-, sechsmal so grosse Sättigungscapacität als die Atome, welche in den vom ersten Typus abgeleiteten Verbindungen vorkommen: Im Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ bindet ein Atom Sauerstoff zwei Wasserstoffatome, es ist zweiwerthig; vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ werden also die Verbindungen abgeleitet, in welchen ein zweiwerthiges Atom oder Radikal mit zwei einwerthigen, oder an Stelle desselben mit einem andern zweiwerthigsn Atom oder Radikal verbunden ist. Vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, in dem das dreiwerthige Stickstoffatom mit drei einwerthigen Wasserstoffatomen verbunden ist, werden Verbindungen abgeleitet, in denen ein dreiwerthiges Atom oder Radikal mit drei einwerthigen, oder mit einem zwei- und einem einwerthigen, oder mit einem anderen dreiwerthigen Atom oder Radikal verbunden ist, und so fort; z. B. leiten sich ab:

Vom Typus Wasserstoff $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$

$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}K\\CN\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Br\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right\}$
Wasserstoffchlorid.	Natriumchlorid.	Kaliumcyanid.	Bromäthyl.	Dicyan.

Vom Typus Wasser $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$

$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$
Unterchlorige Säure.	Natrium-hydroxyd.	Kaliumoxyd.	Weingeist.	Aether.
$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$	$\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}S$	$\left.Pb\right\}O$	$\left.SO_2\right\}O$
Essigsäure.	Wasserstoffsulfid.	Silbersulfid.	Bleioxyd.	Schwefeltrioxyd.

Vom Typus Ammoniak $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$

$\left.\begin{matrix}K\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$
Kaliumamid.	Aethylamin.	Diäthylamin.	Acetamid.

$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}As$	$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}Sb$	$\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}N$	$Bo\}N$
Arsenwasserstoff.	Antimonchlorür.	Carbimid.	Borstickstoff.

Vom Typus Sumpfgas $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}C$

$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\H\end{matrix}\right\}C$	$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}C$	$\left.\begin{matrix}O\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}C$	$\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}C$	$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}Si$
Chloroform.	Tetrachlorkohlenstoff.	Carbonylchlorür.	Kohlendioxyd.	Siliciumwasserstoff.

Vom Typus Molybdänchlorid $\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}Mo$ $\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}Nb$

Niobchlorid.

Vom Typus Wolframchlorid $\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}Wo$ $\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}Fe$

Eisenchlorid.

Diese hier von Typen abgeleiteten Verbindungen lassen sich wie die Typen selbst ansehen, in denen das eine oder das andere Atom durch ein anderes gleichwerthiges Atom oder Radikal ersetzt ist. Andere Verbindungen aber müssen von einem verdoppelten, dreifachen Typus, oder von einem aus zwei oder drei verschiedenen Typen gemischten Typus abgeleitet werden, in dem ein mehrwerthiges Atom oder Radikal für mehrere einwerthige in den verdoppelten oder gemischten Typen eingetreten ist, z. B.

Vom mehrfachen Typus Wasserstoff

$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Cu\\Cl_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Ca\\Fl_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Pb\\(CN)_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\Cl_2\end{matrix}\right\}$
	Kupferchlorid.	Calciumfluorid.	Bleicyanid.	Aethylenchlorid.
$\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Au\\Cl_3\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}PO\\Cl_3\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H_4\\H_4\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Sn\\Cl_4\end{matrix}\right\}$
	Goldchlorid.	Phosphorylchlorür.		Zinnchlorid.

Vom mehrfachen Typus Wasser

$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}Zn\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$
	Zinkhydroxyd.	Schwefelsäure.	Bernsteinsäure.	Glycolalkohol.

$$\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 \qquad \left.\begin{matrix}PO\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 \qquad \left.\begin{matrix}PO\\PO\end{matrix}\right\}O_3 \qquad \left.\begin{matrix}H_6\\H_6\end{matrix}\right\}O_6 \qquad \left.\begin{matrix}(PO)_2\\Fe\end{matrix}\right\}O_6$$

Phosphorsäure. Phosphorpentoxyd. Eisenoxydphosphat.

Vom mehrfachen Typus **Ammoniak**

$$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 \qquad \left.\begin{matrix}CO\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 \qquad \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3 \qquad \left.\begin{matrix}C_6H_4\\(C_7H_6)_2\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$$

Harnstoff. Rosanilin.

Vom gemischten Typus

$$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}\\\left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}O\end{array} \qquad \left.\begin{array}{r}Na\\SO_2\\Na\end{array}\right\}O \qquad \left.\begin{array}{r}Cl\\CO\\C_2H_5\end{array}\right\}O$$

Natriumsulfit. Chlorkohlensäureäther.

$$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}O\\\left.\begin{array}{r}H\\H\\H\end{array}\right\}N\end{array} \qquad \begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}NH_4\\CO\end{array}\right\}O\\\left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}N\end{array} \qquad \begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}H\\C_2H_4\end{array}\right\}O\\\left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}N\end{array}$$

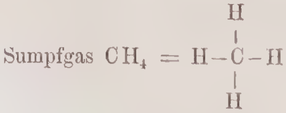
Ammoniumcarbaminat. Aldehydammoniak.

$$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}\\\left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}O\\\left.\begin{array}{r}H\\H\\H\end{array}\right\}N\end{array} \qquad \begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}H\\CH_2\end{array}\right\}\\\left.\begin{array}{r}CO\end{array}\right\}O\\\left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}N\end{array} \qquad \begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}C_7HO_5\\CH_2\end{array}\right\}\\\left.\begin{array}{r}CO\end{array}\right\}O\\\left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}N\end{array}$$

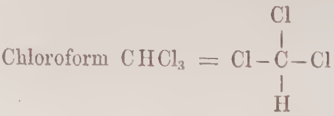
Glycocoll. Hippursäure.

In den aufgestellten Typen sind sechs Gruppen von Elementen hinsichtlich ihrer Valenz charakterisirt, die darin vorkommenden einzelnen Atome bestimmen den Charakter des Typus und es werden Verbindungen von ihm abgeleitet, die bei gleichem chemischen Verhalten hinsichtlich der Bindung ihrer Atome oder Radikale Uebereinstimmung mit der typischen Verbindung zeigen. Während die typische Ableitung einer Verbindung früher nach Gerhardt's Auffassung der Typen nur ein Vergleichen derselben in Bezug auf Umsetzung ihrer Atome und Radikale, eine Classification nach ihren Reactionen war, ist sie später ein Vergleichen der Verbindungen in Bezug auf die Valenz und Bindung ihrer Atome und Radikale unter einander geworden. Es zeigte sich, dass der Typus einer Verbindung von der Valenz der in ihr enthaltenen Elemente abhängig ist, er ihr erhalten bleibt, so lange das den Typus bestimmende Element in der Verbindung bleibt, oder doch durch ein gleichwerthiges Element ersetzt wird, dass er ihr aber mit Austritt dieses den Typus bestimmenden Elementes verloren geht. Unzweifelhaft lässt sich daraus schliessen, dass das den Typus bestimmende Atom es ist, welches die übrigen Atome oder Radikale in typisch abgeleiteten Verbindungen zusammenhält, und so wurde die unter Berücksichtigung der Valenz der Atome geschriebene typische Formel eine rationelle Formel, sie wurde von Vielen als Constitutionsformel anerkannt.

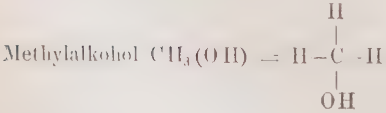
b) Structurformeln. Beim Streben chemischer Forschung, die Valenz der Elemente und Radikale aus der Bildung und Zersetzung ihrer Verbindungen zu ermitteln, hat man namentlich beim Studium organischer Verbindungen erkannt, dass die darin als Radikale angesehenen Gruppen oft noch weiterer Zerlegung fähig seien, die Moleküle noch einfachere Radikale als bisher angenommen enthielten, jedes Element eine bestimmte Stellung zu den übrigen einnahm. Das sollte durch die Formel ausgedrückt werden. Aber je complicirter die Constitution einer Verbindung war, um so weniger genügte es, sie durch typische Formeln darzulegen, die Typen reichten dazu nicht aus und man schrieb aufgelöste Formeln oder Structurformeln. Aus ihnen lässt sich nicht nur Valenz und Bindung jedes Atomes, sondern auch seine Stellung zu andern, der ganze Bau des Moleküls erkennen, und da sie veranschaulichen, wie die Anziehungen der einzelnen Atome im Molekül gegen einander vertheilt sind, so wollen Viele in diesen Formeln die räumliche Lagerung der Atome im Molekül selbst ausdrücken. Structurformeln sind also rationelle Formeln; man schreibt sie mit Atomzeichen und verbindet sie zum Theil oder sämmtlich mit so vielen Strichen, als sie Verwandtschaftseinheiten ausgleichen:



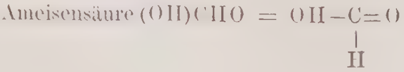
Sumpfgas $CH_4 = \begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-H \\ | \\ H \end{array}$



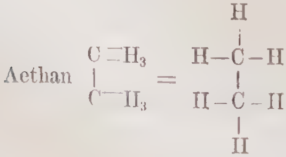
Chloroform $CHCl_3 = \begin{array}{c} Cl \\ | \\ Cl-C-Cl \\ | \\ H \end{array}$



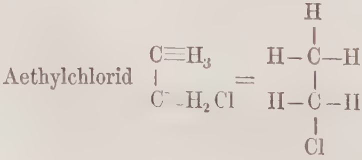
Methylalkohol $CH_3(OH) = \begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-H \\ | \\ OH \end{array}$



Ameisensäure $(OH)CHO = \begin{array}{c} OH-C=O \\ \;\;\;\;\;| \\ \;\;\;\;\;H \end{array}$

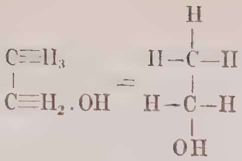


Aethan $\begin{array}{l} C\equiv H_3 \\ | \\ C\equiv H_3 \end{array} = \begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-H \\ | \\ H-C-H \\ | \\ H \end{array}$



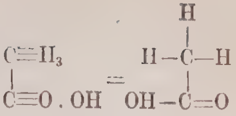
Aethylchlorid $\begin{array}{l} C\equiv H_3 \\ | \\ C=H_2Cl \end{array} = \begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-H \\ | \\ H-C-H \\ | \\ Cl \end{array}$

Aethylalkohol



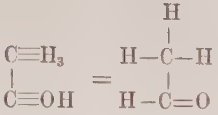
$$\begin{array}{l} C\equiv H_3 \\ | \\ C\equiv H_2.OH \end{array} = \begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-H \\ | \\ H-C-H \\ | \\ OH \end{array}$$

Essigsäure



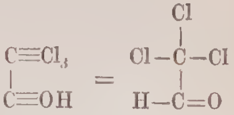
$$\begin{array}{l} C\equiv H_3 \\ | \\ C\equiv O.OH \end{array} = \begin{array}{r} H \\ | \\ H-C-H \\ | \\ OH-C=O \end{array}$$

Acetaldehyd



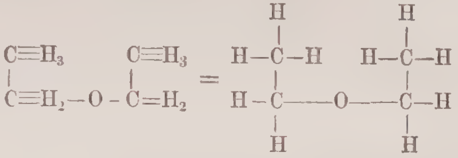
$$\begin{array}{l} C\equiv H_3 \\ | \\ C\equiv OH \end{array} = \begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-H \\ | \\ H-C=O \end{array}$$

Chloral



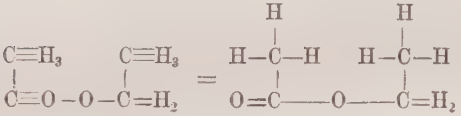
$$\begin{array}{l} C\equiv Cl_3 \\ | \\ C\equiv OH \end{array} = \begin{array}{c} Cl \\ | \\ Cl-C-Cl \\ | \\ H-C=O \end{array}$$

Aether



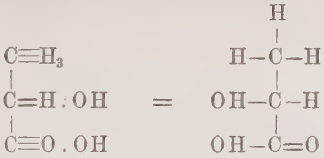
$$\begin{array}{lcl} C\equiv H_3 & & C\equiv H_3 \\ | & & | \\ C\equiv H_2 & -O- & C=H_2 \end{array} = \begin{array}{ccc} H & & H \\ | & & | \\ H-C-H & & H-C-H \\ | & & | \\ H-C & —O— & C-H \\ | & & | \\ H & & H \end{array}$$

Aethylacetat



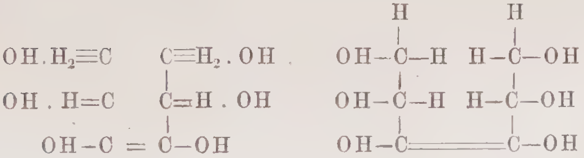
$$\begin{array}{lcl} C\equiv H_3 & & C\equiv H_3 \\ | & & | \\ C\equiv O & -O- & C=H_2 \end{array} = \begin{array}{ccc} H & & H \\ | & & | \\ H-C-H & & H-C-H \\ | & & | \\ O=C & —O— & C=H_2 \end{array}$$

Milchsäure



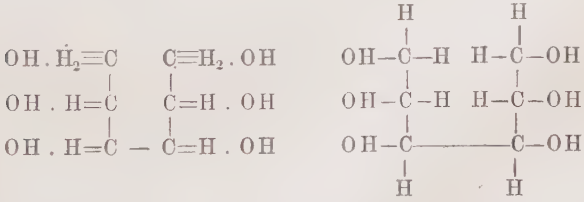
$$\begin{array}{l} C\equiv H_3 \\ | \\ C=H.OH \\ | \\ C\equiv O.OH \end{array} = \begin{array}{r} H \\ | \\ H-C-H \\ | \\ OH-C-H \\ | \\ OH-C=O \end{array}$$

Glycose



$$\begin{array}{rcl} OH.H_2\equiv C & & C\equiv H_2.OH \\ OH.H=C & & | \\ & & C=H.OH \\ & & | \\ OH-C & = & C-OH \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} H & & H \\ | & & | \\ OH-C-H & & H-C-OH \\ | & & | \\ OH-C-H & & H-C-OH \\ | & & | \\ OH-C & = & C-OH \end{array}$$

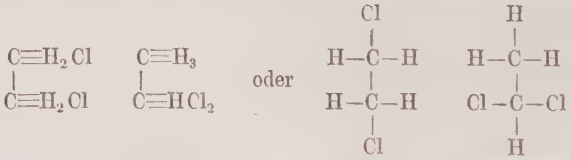
Mannit



$$\begin{array}{rcl} OH.H_2\equiv C & & C\equiv H_2.OH \\ | & & | \\ OH.H=C & & C=H.OH \\ | & & | \\ OH.H=C & — & C=H.OH \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} H & & H \\ | & & | \\ OH-C-H & & H-C-OH \\ | & & | \\ OH-C-H & & H-C-OH \\ | & & | \\ OH-C & — & C-OH \\ | & & | \\ H & & H \end{array}$$

Isomerie, Metamerie, Polymerie. Structurformeln sind ganz besonders geeignet, die Constitution qualitativ und quantitativ gleich zusammengesetzter Körper auszudrücken, die in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften verschieden sind; denn durch sie wird die in verschiedener Bindung gewisser Atome und verschiedener Anordnung und Gruppirung der Radikale begründete Verschiedenheit der sogenannten isomeren Körper (ἴσος gleichviel, μέρος Theil) dargelegt, die in der organischen Natur öfter vorkommen. So existiren flüssige und feste Verbindungen, welche in Zusammensetzung und wesentlichen Eigenschaften übereinstimmen, nur darin verschieden sind, dass sie zum Theil die Polarisationsebene des Lichtes ablenken, zum Theil optisch unwirksam sind; es giebt krystallisirende Körper von gleicher Zusammensetzung, deren Krystalle als Hälften oder Viertel betrachtet werden müssen, die sich gleichsam als Spiegelbilder zu einander verhalten und die Polarisationsebene des Lichtes oft in entgegengesetzter Richtung zu einander ablenken; es kann aus der Vereinigung gleicher Mengen solcher krystallographisch und optisch entgegengesetzter Körper ein neuer entstehen, in dem jene Gegensätze ausgeglichen sind, der dann optisch unwirksam ist bei gleicher Zusammensetzung.

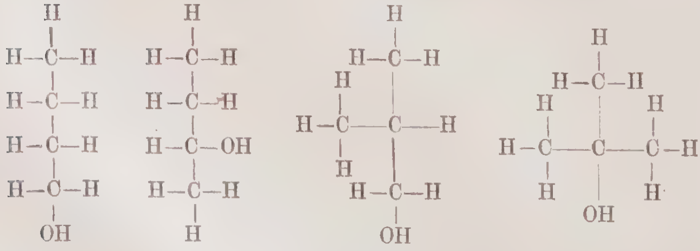
Isomere Verbindungen im engeren Sinne haben im Molekül eine gleiche Anzahl gleicher Atome, daher gleiches Molekulargewicht und gleiche procentische Zusammensetzung, besitzen aber verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften; diese Verschiedenheit wird in vielen Fällen durch ungleiche Lagerung verschiedene Gruppirung und Bindung der Atome bedingt, und daher werden solche Verbindungen auch metamere Verbindungen genannt (μετά als Vorsylbe zeigt Veränderung an) z. B.



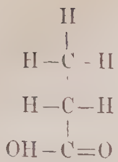
$$\begin{array}{c} C\equiv H_2Cl \\ | \\ C\equiv H_2Cl \end{array} \qquad \begin{array}{c} C\equiv H_3 \\ | \\ C\equiv HCl_2 \end{array}$$

oder

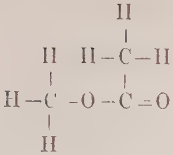
Aethylenchlorid. Aethylidenchlorid. Aethylenchlorid. Aethylidenchlorid.



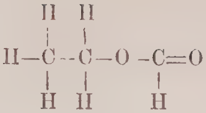
Vier isomere Butylalkohole.



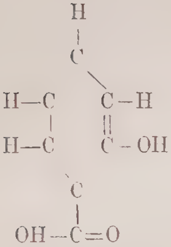
Propionsäure.



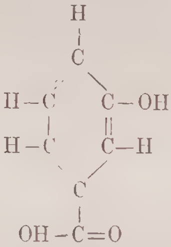
Methylacetat.



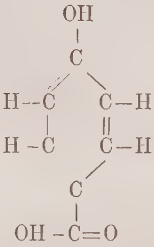
Aethylformiat.



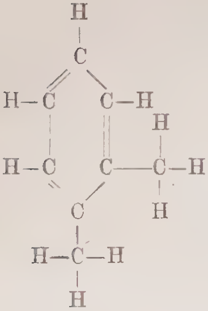
Orthooxybenzoësäure.
(Salicylsäure).



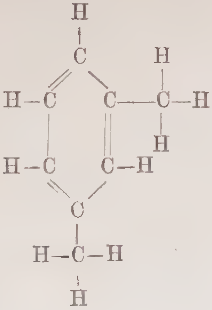
Metaoxybenzoësäure.



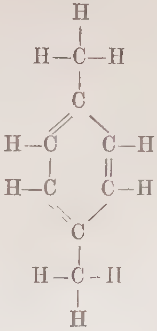
Paraoxybenzoësäure.



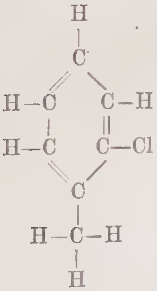
Orthoxylol.



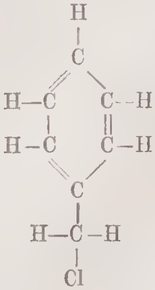
Metaxylol.



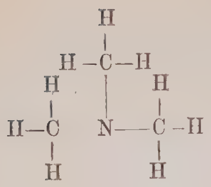
Paraxylol.



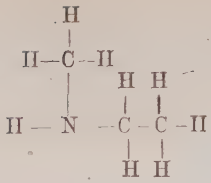
Chlortoluol.



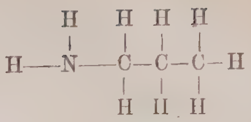
Chlorbenzyl.



Trimethylamin.



Aethylmethylamin.



Propylamin.

Polymere Verbindungen haben im Molekül eine verschiedene Anzahl gleicher Atome, daher ungleiches Molekulargewicht bei gleicher procentischer Zusammensetzung und verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften, z. B.

C_2H_4O (M.-G. 44) Aldehyd. $C_4H_8O_2$ (M.-G. 88) Buttersäure.

$C_2H_4O_2$ (M.-G. 60) Essigsäure. $C_3H_6O_3$ (M.-G. 90) Milchsäure.

C_2H_4 (M.-G. 28) Aethylen. C_3H_6 (M.-G. 42) Propylen. C_4H_8 (M.-G. 56) Butylen.

Verbindungen, welche bei gleichem Molekulargewicht und gleicher procentischer Zusammensetzung keine wesentlich verschiedene chemische Eigenschaften zeigen, jedoch in ihren physikalischen Eigenschaften, namentlich in ihrer Wirkung auf das polarisirte Licht von einander abweichen, z. B. Weinsäure, Antiweinsäure und Traubensäure, oder Terpentinöl, Citronenöl, Copaivaöl u. a. heissen physikalisch isomere Verbindungen.

Constitution und Nomenclatur der wichtigsten chemischen Verbindungen. Wenngleich die aus der Vereinigung der Elemente hervorgehenden Verbindungen im Allgemeinen in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften von einander verschieden sind, sie daher nicht in wenige, durch allgemeine Eigenschaften charakterisirte Gruppen eingetheilt werden können, so sind doch viele derselben, und zwar die wichtigsten, wegen bestimmter Eigenschaften wohl unter einem allgemeinen Begriff zusammen zu fassen, nämlich Säuren, Basen und Salze.

Schon lange sind die Elemente nach ihren physikalischen Eigenschaften in Metalloide und Metalle eingetheilt. Die Metalloide oder nichtmetallischen Elemente sind schlechte Leiter der Wärme und Elektricität und werden aus ihren Verbindungen durch den elektrischen Strom am positiven Pol, also als elektronegative Elemente abgeschieden; die Metalle dagegen sind gute Leiter der Wärme und Elektricität, werden aus ihren Verbindungen durch den elektrischen Strom am negativen Pol, also als elektropositive Elemente abgeschieden. Eine scharfe Eintheilung ist darnach allerdings nicht möglich; aber man rechnet gewöhnlich von den bekannteren Elementen zu den Metalloiden Chlor, Jod, Brom, Fluor, Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, Bor, Phosphor, Arsen, Antimon, Kohlenstoff, Silicium u. a., zu den Metallen, Kalium, Natrium, Lithium, Barium, Strontium, Calcium, Magnesium, Quecksilber, Blei, Kupfer, Zink, Eisen, Mangan, Aluminium, Chrom u. a., und rechnet den Wasserstoff sowohl zu den Metalloiden wie zu den Metallen.

Viele Metalloide bilden in Verbindung mit Wasserstoff oder dem einwerthigen Hydroxyl (OH) vorzugsweise Säuren, die Metalle dagegen mit Hydroxyl oder mit Sauerstoff verbunden Basen, und wird der Wasserstoff einer Säure ganz oder theilweise durch ein Metall, oder durch das Metall einer damit zusammenkommenden Base ersetzt, so entsteht ein Salz:

$$\underset{\text{Wasserstoffbromid.}}{2\,HBr} + K_2 = \underset{\text{Kaliumbromid.}}{2\,KBr} + H_2$$

$$\underset{\text{Unterchlorige Säure.}}{2\,OH.Cl} + Na_2 = \underset{\text{Natriumhypochlorit.}}{2\,ONa.Cl} + H_2$$

$$\underset{\text{Wasserstoffjodid.}}{HJ} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd.}}{KOH} = \underset{\text{Kaliumjodid.}}{KJ} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

$$\underset{\text{Wasserstoffchlorid.}}{2\,HCl} + \underset{\text{Calciumoxyd.}}{CaO} = \underset{\text{Calciumchlorid.}}{CaCl_2} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Wie die Metalloide bilden auch elektronegative Radikale mit Wasserstoff oder Hydroxyl verbunden Säuren, in denen bei ihrer Umwandlung in Salze der ausserhalb des Radikals stehende, oder im Hydroxyl auftretende Wasserstoff durch Metalle ersetzt wird:

$$\underset{\text{Wasserstoffcyanid.}}{2\,H.CN} + \underset{\text{Quecksilberoxyd.}}{HgO} = \underset{\text{Quecksilbercyanid.}}{Hg(CN)_2} + H_2O$$

$$\underset{\text{Salpetersäure.}}{4\,OH.NO_2} + \underset{\text{Silber.}}{Ag_3} = \underset{\text{Silbernitrat.}}{3\,OAg.NO_2} + \underset{\text{Wasser.}}{2\,H_2O} + \underset{\text{Stickoxyd.}}{NO}$$

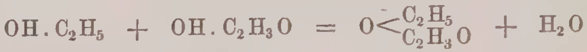
$$\underset{\text{Schwefelsäure.}}{(OH)_2.SO_2} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd.}}{2\,KOH} = \underset{\text{Kaliumsulfat.}}{(OK)_2SO_2} + 2\,H_2O$$

$$\underset{\text{Essigsäure.}}{2\,OH.C_2H_3O} + Na_2 = \underset{\text{Natriumacetat.}}{2\,ONa.C_2H_3O} + H_2$$

Wie die Metalle bilden auch elektropositive Radikale mit Hydroxyl verbunden Basen, deren Radikal bei ihrer Umwandlung in Salze für den Wasserstoff einer Säure eintritt:

$$OH.CH_3 + HJ = CH_3J + H_2O$$

Methylalkohol.	Wasserstoffjodid.	Methyljodür.



$$OH.C_2H_5 + OH.C_2H_3O = O\!<\!\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_3O\end{matrix} + H_2O$$

Aethylalkohol.	Essigsäure.	Aethylacetat.

Säuren sind demnach Verbindungen der Metalloide oder elektronegativer Radikale mit Wasserstoff oder Hydroxyl, welche in Berührung mit Metallen oder Basen ihren ausserhalb des Radikales, oder im Hydroxyl stehenden Wasserstoff ganz oder theilweis gegen gleichwerthige Metallatome austauschen und Salze bilden. Basen sind Verbindungen von Metallen oder elektropositiven Radikalen mit Hydroxylen oder Sauerstoff, welche ihr Metall oder elektropositives Radikal für den ausserhalb des Radikales, oder im Hydroxyl stehenden Wasserstoff einer Säure eintauschen, diese in Salze verwandeln. Salze sind die aus der Vereinigung von Metalloid und Metall, oder von Säuren und Metall unter Austritt von Wasserstoff, oder von Säuren und Basen unter Austritt von Wasser entstehenden Verbindungen.

a) Säuren. Sie sind im Allgemeinen daran zu erkennen, dass sie, wenn flüssig oder gelöst, blaue Pflanzenfarben (Lackmuslösung) röthen, mehr oder weniger sauer schmecken; sie lassen sich eintheilen in

1) Haloidsäuren, Verbindungen des Wasserstoffs mit einem der als Halogene oder Salzbildner bezeichneten Metalloide Chlor, Brom, Jod, Fluor:

HCl	HBr	HJ	HFl
Wasserstoffchlorid.	Wasserstoffbromid.	Wasserstoffjodid.	Wasserstofffluorid.

2) Oxysäuren, Verbindungen eines oder mehrerer Hydroxyle mit einem Metalloid oder elektronegativen (sauerstoffhaltigen) Radikal:

$OH.Cl$	$OH.NO_2$	$(OH)_2SO_2$	$OH.C_2H_3O$
Unterchlorige Säure.	Salpetersäure.	Schwefelsäure.	Essigsäure.

3) Sulfosäuren, Verbindungen eines oder mehrerer Hydrosulfide (S H) mit einem elektronegativen (schwefelhaltigen) Radikal:

$$(SH)_2CS$$

Sulfokohlensäure.

Die Anzahl von Wasserstoffatomen, welche in den Säuren bei ihrer Ueberführung in Salze durch Metallatome oder elektropositive Radikale ersetzt werden können, bestimmt ihre Basicität, es giebt ein-, zwei- und mehrbasische, oder mono-, di- und polyhydrische Säuren, z. B.

Einbasische oder monohydrische Säuren:

HCl	$OH.Cl$	$OH.NO_2$	$OH.C_2H_3O$
Wasserstoffchlorid.	Unterchlorige Säure.	Salpetersäure.	Essigsäure.

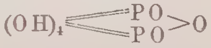
Zweibasische oder dihydrische Säuren:

$(OH)_2SO_2$	$(OH)_2C_2O_2$	$(OH_2)C_4H_4O_2$
Schwefelsäure.	Oxalsäure.	Bernsteinsäure.

Dreibasische und vierbasische Säuren:

$(OH_3)PO$ Phosphorsäure.

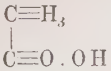
$(OH)_3AsO$ Arsensäure.


$(OH)_4 \lessgtr \begin{matrix} PO \\ PO \end{matrix} > O$

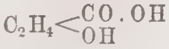
Pyrophosphorsäure.

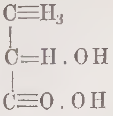
In allen unorganischen und den meisten organischen Säuren lässt sich bei ihrer Umwandlung in Salze aller darin im Hydroxyl auftretende Wasserstoff durch Metalle ersetzen, also ihre Basicität nach der Zahl ihrer Hydroxyle bestimmen. Allein in mehreren organischen Säuren kann nicht in allen ihrer Hydroxyle der Wasserstoff durch Metalle ersetzt werden, sondern nur der, welcher in einem zugleich mit einem Sauerstoffatom an ein Kohlenstoffatom gelagerten Hydroxyl vorkommt, welcher im Hydroxyl des Carboxyls $= CO.OH$ auftritt; in den übrigen mit einem Wasserstoffatom an ein Kohlenstoffatom gelagerten Hydroxylen lässt sich der Wasserstoff nicht durch Metall ersetzen. Die Basicität dieser, wie aller organischen Säuren berechnet sich also nach der Anzahl von Carboxylen, die in ihren Molekülen vorkommen, und man unterscheidet ihre Basicität von ihrer Valenz oder Atomigkeit, die sich aus der Anzahl aller im Molekül enthaltenen Hydroxyle berechnet, z. B.

Essigsäure, einbasisch u. einatomig: $OH.C_2H_3O$ $CH_3.CO.OH$


$$\begin{matrix} C\equiv H_3 \\ | \\ C\equiv O.OH \end{matrix}$$

Milchsäure, einbasich u. zweiatomig: $(OH)_2C_3H_4O$


$C_2H_4 < \begin{matrix} CO.OH \\ OH \end{matrix}$


$$\begin{matrix} C\equiv H_3 \\ | \\ C=H.OH \\ | \\ C\equiv O.OH \end{matrix}$$

Bernsteinsäure, zweibasisch u. zweiatomig: $(OH)_2C_4H_4O_2$ $C_2H_4{<}\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}$

$$\begin{array}{l} C\equiv O.OH\\ \vert\\ C=H_2\\ \vert\\ C=H_2\\ \vert\\ C\equiv O.OH \end{array}$$

Aepfelsäure, zweibasisch u. dreiatomig: $(OH)_3C_4H_3O_2$ $C_2H_3.OH{<}\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}$

$$\begin{array}{l} C\equiv O.OH\\ \vert\\ C=H_2\\ C=H.OH\\ \vert\\ C\equiv O.OH \end{array}$$

Weinsäure, zweibasisch u. vieratomig: $(OH)_4C_4H_2O_2$ $C_2H_2(OH)_2{<}\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}$

$$\begin{array}{l} C\equiv O.OH\\ \vert\\ C=H.OH\\ C=H.OH\\ C\equiv O.OH \end{array}$$

Citronensäure, dreibasisch u. vieratomig: $(OH)_4C_6H_4O_3$ $C_3H_4.OH{<}\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\\CO.OH\end{matrix}$

$$\begin{array}{l} C\equiv O.OH\\ C=H_2\\ C=HC.O.OH\\ \vert\\ C=H.OH\\ \vert\\ C\equiv O.OH \end{array}$$

Während die organischen Säuren meistens nach ihrer Abstammung oder Bildung genannt werden, wie z. B. Milchsäure, Weinsäure, Citronensäure, Benzoësäure, werden die unorganischen Säuren in der Regel nach den in ihnen oder ihren Radikalen enthaltenen Metalloiden, aus denen sie auch entstehen, genannt, z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure; seltener werden sie nach ihrer Abstammung bezeichnet wie Salpetersäure. Ist jedoch in den Radikalen zweier Säuren das gleiche Metalloid enthalten, so benennt man die mit dem grössesten Sauerstoffgehalt wie angegeben, die mit dem geringeren Sauerstoffgehalt ebenso, aber mit Anhängung der Silbe „ige“, und wenn nun gar drei oder vier Säuren dasselbe Metalloid enthalten, so wird vor die Säurenamen die Silbe „Unter“ gestellt, z. B.

$(OH)_2SO_2$	$(OH)_2SO$	$(OH)_2S_2O_4$	H_2SO_2
Schwefelsäure.	Schweflige Säure.	Unterschwefelsäure.	Unterschweflige Säure.

sind noch mehr Säuren des Metalloids bekannt, so wird auch wohl die sauerstoffreichste als „Ueber-Säure bezeichnet, z. B.

$OH.ClO_3$	$OH.ClO_2$	$OH.ClO$	$OH.Cl$
Ueberchlorsäure.	Chlorsäure.	Chlorige Säure.	Unterchlorige Säure.

Durch Verlust von Wasser werden aus vielen Oxysäuren Anhydrosäuren oder Säureanhydride; tritt der Wasserstoff ihrer Hydroxyle nur theilweis als Wasser aus, so entstehen Anhydrosäuren, welche noch sauer reagiren, mit Basen Salze bilden, zwar andere Reactionen zum Theil zeigen, wie die zu ihrer Darstellung angewandten Säuren, doch aber in diese mehr oder weniger leicht unter Wasseraufnahme übergehen; tritt aber der Wasserstoff ihrer Hydroxyle (resp. ihrer Carboxyle bei organischen Säuren) ganz als Wasser aus, so entstehen Säureanhydride, welche nicht sauer reagiren, mit Hydroxyl enthaltenden Basen, ebenso mit Hydroxyl nicht enthaltenden Basen bei Gegenwart von Wasser, Salze bilden, oft unter Wasseraufnahme mehr oder weniger rasch in die Säuren übergehen, aus denen sie gebildet waren:

Anhydrosäuren:	$(OH)_4O(PO)_2$	$=$	$2(OH)_3PO$	$\div$	H_2O
	Pyrophosphorsäure.		Phosphorsäure.		
	$OH.O.PO$	$=$	$(OH)_3PO$	$\div$	H_2O
	Metaphosphorsäure.		Phosphorsäure.		
	$(OH)_2O(BO)_4$	$=$	$4(OH)_3B$	$\div$	$5H_2O$
	Pyroborsäure.		Borsäure.		
	$OH.BO$	$=$	$(OH)_3B$	$\div$	H_2O
	Metaborsäure.		Borsäure.		
	$(OH)_2SiO$	$=$	$(OH)_4Si$	$\div$	H_2O
	Metakieselsäure.		Orthokieselsäure.		
Säureanhydride:	$O(BO)_2$	$=$	$2(OH)_3B$	$\div$	$3H_2O$
	Borsäureanhydrid.		Borsäure.		
	$O_3(AsO)_2$	$=$	$2(OH)_3AsO$	$\div$	$3H_2O$
	Arsensäureanhydrid.		Arsensäure.		
	$O_3(SbO)_2$	$=$	$2OH.O.SbO$	$\div$	H_2O
	Antimonsäureanhydrid.		Antimonsäure.		
	$O.SiO$	$=$	$(OH)_2SiO$	$\div$	H_2O
	Kieselsäureanhydrid.		Metakieselsäure.		
	$O.C_4H_4O_4$	$=$	$(OH)_2C_4H_4O_4$	$\div$	H_2O
	Weinsäureanhydrid.		Weinsäure.		

Die Anhydride unorganischer Säuren werden häufig als Oxyde der darin enthaltenen Elemente bezeichnet, dabei die Zahl der vorkommenden Sauerstoffatome mit griechischen Namen ausgedrückt, z. B.

Borsäureanhydrid = Bortrioxyd,
Arsensäureanhydrid = Arsenpentoxyd,
Antimonsäureanhydrid = Antimonpentoxyd,
Kieselsäureanhydrid = Siliciumdioxyd.

Wie aus Oxysäuren durch Wasseraustritt Säureanhydride entstehen, so entstehen aus den isolirt freilich wenig bekannten Sulfosäuren unter Austritt von Wasserstoffsulfid *Sulfanhydride*:

$$\underset{\text{Sulfocarbonsäure.}}{(SH)_2CS} = H_2S + \underset{\text{Kohlenstoffsulfid.}}{S.CS}$$

b) *Basen.* Sie sind im Allgemeinen daran zu erkennen, dass sie, wenn flüssig oder gelöst, rothe Pflanzenfarben (angesäuerte Lackmuslösung) bläuen, gelbe (Curcumawurzelauszug) bräunen, laugenhaft schmecken, mehr oder weniger ätzend wirken; sie lassen sich eintheilen in

1) *Oxybasen* oder *Hydroxyde*, Verbindungen von einem oder mehreren Hydroxylen mit Metallen:

$K.OH$	$Na.OH$	$Ca(OH)_2$	$Zn(OH)_2$
Kaliumhydroxyd.	Natriumhydroxyd.	Calciumhydroxyd.	Zinkhydroxyd.

2) *Sulfobasen* oder *Hydrosulfide*, Verbindungen von einem oder mehreren Hydrosulfylen (SH) mit Metallen:

$K.SH$	$Ba(SH)_2$
Kaliumhydrosulfid.	Bariumhydrosulfid.

Sind statt der Metalle sauerstofffreie, kohlenstoffhaltige Radikale mit einem oder mehreren Hydroxylen verbunden, so heissen die Verbindungen *Alkohole*, sind sie mit Hydrosulfyl verbunden, so heissen sie Schwefelalkohole oder *Mercaptane*:

$C_2H_5.OH$	$C_2H_4(OH)_2$	$C_3H_5(OH)_3$	$C_2H_5.SH$
Aethylalkohol.	Glycolalkohol.	Glycerin.	Aethylmercaptan.

Obgleich Alkohole und Mercaptane die oben angegebenen, für Basen charakteristischen Eigenschaften nicht besitzen, so sind doch wenigstens die Alkohole hier mit zu erwähnen, da sie mit Säuren Salze, die *zusammengesetzten Aether* bilden.

Bei Ueberführung der Säuren in Salze tauschen die zu ihnen tretenden Basen ihr Metall, die Alkohole ihr Radikal, gegen Wasserstoff der Säure ein; dieser bildet mit dem Hydroxyl der Oxybasen Wasser, mit dem Hydrosulfyl der Sulfobasen Wasserstoffsulfid, weshalb sich nach der Anzahl von Hydroxylen resp. Hydrosulfylen in den Basen ihre säurebindende Kraft, ihre *Acidität* bestimmen lässt; es giebt ein-, zwei-, mehrsäurige, oder mono-, di-, polyhydrische Basen, z. B.

Einsäurige oder monohydrische Basen:

$K.OH$	$Na.OH$	$K.SH$
Kaliumhydroxyd.	Natriumhydroxyd.	Kaliumhydrosulfid.

Zweisäurige oder dihydrische Basen:

$Ca(OH)_2$	$Zn(OH)_2$	$Ba(SH)_2$
Calciumhydroxyd.	Zinkhydroxyd.	Bariumhydrosulfid.

Drei-, vier-, sechssäurige Basen:

$Bi(OH)_3$	$Sn(OH)_4$	$\text{Ał}(OH)_6$
Wismuthhydroxyd.	Metazinnhydroxyd.	Aluminiumhydroxyd.

Die Basen werden mit Nennung ihres Metalles als Hydroxyde resp. Hydrosulfide bezeichnet; nur wenn gewisse Metalle zwei Hydroxyde bilden, so werden die mit kleinstem Metallgehalt *Hydroxyde*, die mit grösserem *Hydroxydule* genannt:

$Cu(OH)_2$	$\text{€u}(OH)_2$	$\text{Ƒe}(OH)_6$	$Fe(OH)_2$
Kupferhydroxyd.	Kupferhydroxydul.	Eisenhydroxyd.	Eisenhydroxydul.

Durch Verlust von Wasser entstehen aus den Oxybasen entweder *Anhydrobasen*, oder *Oxyde* und *Oxydule*; tritt nur ein Theil ihres im Hydroxyl vorkommenden Wasserstoffs als Wasser aus, so entstehen Anhydrobasen, tritt aber aller Wasserstoff der Hydroxyle als Wasser aus, so entstehen aus Hydroxyden die Oxyde, aus Hydroxydulen die Oxydule. Oxyde und Oxydule sind also Verbindungen eines Metalles mit Sauerstoff, Anhydrobasen Verbindungen eines Metalles mit Hydroxyl und Sauerstoff. Sie werden mit Nennung ihres Metalles, und zwar die mit grösserem Sauerstoffgehalt als Oxyde, die mit kleinerem Sauerstoffgehalt als Oxydule bezeichnet. Sowohl Anhydrobasen als Oxyde und Oxydule sind Basen, bilden wie die Hydroxyde und Hydroxydule mit Säuren direct Salze unter Austritt von Wasser, welches aus ihrem Sauerstoff und dem in der Säure durch Metall ersetzten Wasserstoff gebildet wird:

Anhydrobasen:	$BiO.OH$	=	$Bi(OH)_3$	÷	H_2O
	Wismuthanhydroxyd.		Wismuthhydroxyd.		
	$\text{Ƒe}O_2(OH)_2$	=	$\text{Ƒe}(OH)_6$	÷	$2H_2O$
	Göthit.		Eisenhydroxyd.		
	$\text{Ał}O_2(OH)_2$	=	$\text{Ał}(OH)_6$	÷	$2H_2O$
	Diaspor.		Aluminiumhydroxyd.		
Oxyde:	CaO	=	$Ca(OH)_2$	÷	H_2O
	Calciumoxyd.		Calciumhydroxyd.		

Oxyde:	ZnO Zinkoxyd.	=	$Zn(OH)_2$ Zinkhydroxyd.	÷	H_2O
	$\text{Ꞙe}O_3$ Eisenoxyd.	=	$\text{Ꞙe}(OH)_6$ Eisenhydroxyd.	÷	$3H_2O$
Oxydule:	$\text{Ȼu}O$ Kupferoxydul.	=	$\text{Ȼu}(OH)_2$ Kupferhydroxydul.	÷	H_2O
	NiO Nickeloxydul.	=	$Ni(OH)_2$ Nickelhydroxydul.	÷	H_2O

In gleichem Verhältniss wie Oxyde und Oxydule zu den Oxybasen stehen, stehen Sulfide und Sulfüre zu den Sulfobasen; sie sind Hydrosulfide ÷ Wasserstoffsulfid, bilden meistens mit Säuren unter Entwicklung von Wasserstoffsulfid Salze, sind Verbindungen der Metalle mit Schwefel, und werden mit Nennung ihres Metalles, und zwar die mit grösserem Schwefelgehalt als Sulfide, die mit kleinerem als Sulfüre, zum Theil auch als Sulfide mit griechischer Benennung der Zahl der Schwefelatome bezeichnet:

HgS	$\text{Ħg}S$	Sb_2S_5	Sb_2S_3
Quecksilbersulfid. (Zinnober.)	Quecksilbersulfür.	Antimonsulfid, Antimonpentasulfid.	Antimonsulfür, Antimontrisulfid.

c) Salze. Während gelöste, flüssige oder gasige Säuren blaue Pflanzenfarben röthen, gelöste und flüssige Basen rothe Pflanzenfarben bläuen, gelbe bräunen, lassen die bei wechselseitiger Einwirkung von Säuren und Basen entstehenden löslichen Salze alle diese Pflanzenfarben in der Regel unverändert, sie reagiren neutral; sie lassen sich eintheilen in

1) Haloidsalze, welche aus Haloidsäuren durch Einwirkung gewisser Metalle unter Wasserstoffentwicklung, durch Metallhydroxyde und Metallhydrosulfide, Metalloxyde und gewisse Metallsulfide unter Bildung von Wasser resp. Wasserstoffsulfid, aber auch direct aus der Vereinigung von Metallen mit den Halogenen (S. 170) entstehen. Sie sind Verbindungen eines Metalls mit einem Halogen, Haloidsäuren, deren Wasserstoff durch Metall ersetzt ist; um sie zu bezeichnen nennt man zusammen ihr Halogen und Metall, oder hängt an den Namen des Metalls den des Halogens mit der Endsilbe „id“, und wenn zwei Verbindungen des Metalls mit demselben Halogen bekannt sind, so hängt man auch an das Halogen die Endsilbe „id“ bei grösserem, die Endsilbe „ür“ bei kleinerem Gehalt an Halogen:

$2HCl$	+	K_2	=	$2KCl$	+	H_2
Chlorwasserstoff, Wasserstoffchlorid.		Kalium.		Chlorkalium, Kaliumchlorid.		
HJ	+	$NaOH$	=	NaJ	+	H_2O
Jodwasserstoff, Wasserstoffjodid.		Natriumhydroxyd.		Jodnatrium, Natriumjodid.		
HBr	+	KSH	=	KBr	+	H_2S
Bromwasserstoff, Wasserstoffbromid.		Kaliumhydrosulfid.		Bromkalium, Kaliumbromid.		
$2HCl$	+	BaO	=	$BaCl_2$	+	H_2O
Chlorwasserstoff, Wasserstoffchlorid.		Bariumoxyd.		Chlorbarium, Bariumchlorid.		
$2HBr$	+	Na_2S	=	$2NaBr$	+	H_2S
		Natriumsulfid.		Natriumbromid.		
Bi_2	+	$3Cl_2$	=	$2BiCl_3$		
Wismuth.				Wismuthchlorid.		
Cu_2	+	Cl_2	=	$\bar{C}uCl_2$		
Kupfer.				Kupferchlorür.		
Cu_2	+	$2Cl_2$	=	$2CuCl_2$		
Kupfer.				Kupferchlorid.		

2) Oxysalze, Sauerstoffsalze, welche aus Oxysäuren durch Einwirkung gewisser Metalle unter Wasserstoffentwicklung, von Metallhydroxyden, Metallhydrosulfiden, Metalloxyden und Metallsulfiden unter Bildung von Wasser, resp. Wasserstoffsulfid, auch aus gewissen Säureanhydriden und Metallhydroxyden unter Wasserbildung entstehen. Sie sind Oxysäuren, deren Hydroxyl-Wasserstoff durch Metall ersetzt ist; man giebt ihnen im Allgemeinen den Namen der Säuren mit Adjectivendung und den des Metalles, oder nennt das Metall und damit zusammen die Säure mit abgekürztem lateinischen Namen und der Endsilbe „at“:

$(OH)_2SO_2$	+	Zn	=	$ZnSO_4$	+	H_2
Schwefelsäure.		Zink.		Schwefelsaures Zink, Zinksulfat.		
$OH.NO_2$	+	$NaOH$	=	$NaNO_3$	+	H_2O
Salpetersäure.		Natriumhydroxyd.		Salpetersaures Natrium, Natriumnitrat.		
$2OH.C_2H_3O$	+	$Ba(SH)_2$	=	$Ba(C_2H_3O_2)_2$	+	$2H_2S$
Essigsäure.		Bariumhydrosulfid.		Essigsaures Barium, Bariumacetat.		
$2(OH)_3PO$	+	$3Na_2O$	=	$2Na_3PO_4$	+	$3H_2O$
Phosphorsäure.		Natriumoxyd.		Phosphorsaures Natrium, Natriumphosphat.		
$2OH.NO_2$	+	BaS	=	$Ba(NO_3)_2$	+	H_2S
Salpetersäure.		Bariumsulfid.		Salpetersaures Barium, Bariumnitrat.		

$$\underset{\text{Schwefelsäureanhydrid.}}{SO_3} + \underset{\text{Zinkhydroxyd.}}{Zn(OH)_2} = \underset{\substack{\text{Schwefelsaures Zink,}\\ \text{Zinksulfat.}}}{ZnSO_4} + H_2O$$

Die Nomenclatur dieser Oxysalze wird complicirter, wenn mehrere derselben sich durch verschiedenen Sauerstoffgehalt von einander unterscheiden. Sind zwei solcher Oxysalze bekannt, so setzt man zur Bezeichnung des sauerstoffärmeren Salzes in den Säurenamen des sauerstoffreicheren die Endsilbe „ig“, oder giebt dem abgekürzten lateinischen Säurenamen die Endsilbe „it“; bei drei solcher Oxysalze erhält das sauerstoffärmste die Endsilbe „ig“ resp. „it“, und das mittlere bekommt den Namen des sauerstoffreichsten mit der Vorsilbe „Unter“ resp. „Hypo“; wenn nun gar ein noch weniger sauerstoffhaltiges Salz existirt, so erhält dieses den Namen des Salzes mit „ig“ resp. „it“, aber zugleich mit der Vorsilbe „Unter“ resp. „Hypo“; oder man nennt das sauerstoffreichste Salz mit seinem Namen und der Vorsilbe „Ueber“ resp. „Hyper“, das zweite mit einfachem Namen, das dritte wie das zweite mit „ig“ resp. „it“, und das vierte sauerstoffärmste wie das dritte, aber mit der Vorsilbe „Unter“ resp. „Hypo“, z. B.

Salpetersaures Kalium, Kaliumnitrat	KNO_3
Salpetrigsaures Kalium, Kaliumnitrit	KNO_2
Schwefelsaures Kalium, Kaliumsulfat	K_2SO_4
Unterschwefelsaures Kalium, Kaliumhyposulfat . .	$K_2S_2O_6$
Schwefligsaures Kalium, Kaliumsulfit	K_2SO_3
Unterschwefligsaures Kalium, Kaliumhyposulfit . .	K_2SO_2
Ueberchlorsaures Kalium, Kaliumhyperchlorat . .	$KClO_4$
Chlorsaures Kalium, Kaliumchlorat	$KClO_3$
Chlorigsaures Kalium, Kaliumchlorit	$KClO_2$
Unterchlorigsaures Kalium, Kaliumhypochlorit . .	$KClO$

Wenn Oxyde und Oxydule, resp. Hydroxyde und Hydroxydule von Metallen existiren, die mit Säuren Salze bilden, so werden diese letzteren zur Unterscheidung von einander entweder mit dem Namen der Säure mit Adjectivendung und dem des Metalloxyds resp. Metalloxyduls bezeichnet, oder man nennt das Metalloxyd resp. Metalloxydul und die Säure mit abgekürztem lateinischem Namen und der Endsilbe at resp. it, oder man nennt das Metall mit lateinischem Namen im Oxydsalz mit der Endsilbe auf i, im Oxydulsalz mit der Endsilbe auf o und hängt den Namen der Säure mit at resp. it daran, z. B.

Schwefelsaures Eisenoxyd, Eisenoxydsulfat, Ferrisulfat . .	$\not{\mathrm{F}}\mathrm{e}(SO_4)_3$
Schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenoxydulsulfat, Ferrosulfat .	$FeSO_4$

Salpetersaures Quecksilberoxyd, Quecksilberoxydnitrat, Mercurinitrat	$Hg(NO_3)_2$
Salpetersaures Quecksilberoxydul, Quecksilberoxydulnitrat, Mercuronitrat	Ħg$(NO_3)_2$

Oxysalze entstehen auch bei wechselseitiger Einwirkung auf einander, und zwar im Allgemeinen nach Berthollet's Gesetzen: Kommen die Lösungen zweier Salze zusammen, so wird eine Umsetzung zwischen letzteren erfolgen, wenn dabei ein Salz entstehen kann, das weniger löslich als eins der angewandten Salze ist; oder werden zwei Salze zusammen erhitzt, so werden sie sich gegenseitig zersetzen, wenn dabei ein Salz entstehen kann, das flüchtiger als eins der angewandten Salze ist. Beim Mischen der Lösungen von Bariumchlorid mit Magnesiumsulfat entstehen lösliches Magnesiumchlorid und ganz unlösliches Bariumsulfat; beim Erhitzen von Bariumchlorid und Ammoniumsulfat entsteht neben dem nicht flüchtigen Bariumsulfat das leichter als Ammoniumsulfat flüchtige Ammoniumchlorid.

3) Sulfosalze, Schwefelsalze, welche aus Sulfosäuren durch Einwirkung gewisser Metallhydroxyde, Metallhydrosulfide, Metalloxyde und Metallsulfide unter Bildung von Wasser resp. Wasserstoffsulfid, auch aus dem Anhydrid gewisser Sulfosäuren durch Metallhydrosulfide unter Wasserstoffsulfidentwicklung, oder durch Metallsulfide entstehen. Sie sind Sulfosäuren, deren Sulfyl-Wasserstoff durch Metall ersetzt ist; man bezeichnet sie wie die Oxysalze, nur mit Vorsetzung der Silbe „Schwefel“ oder „Sulfo“ vor den deutschen, resp. lateinischen Namen der entsprechenden Oxysäure:

$(SH)_2CS$	+	$2KOH$	=	K_2CS_3	+	$2H_2O$
Schwefelkohlensäure, Sulfokohlensäure, Sulfocarbonsäure.		Kaliumhydroxyd.		Schwefelkohlens. Kalium, Sulfokohlens. Kalium, Kaliumsulfocarbonat.		
$(SH)_2CS$	+	$Ba(SH)_2$	=	$BaCS_3$	+	$2H_2S$
		Bariumhydrosulfid.		Sulfokohlens. Barium, Bariumsulfocarbonat.		
$(SH)_2CS$	+	CaO	=	$CaCS_3$	+	H_2O
		Calciumoxyd.		Sulfokohlens. Calcium, Calciumsulfocarbonat.		
$2SH.AsS$	+	$3Na_2S$	=	$2Na_3AsS_3$	+	H_2S
Sulfarsenige Säure.		Natriumsulfid.		Schwefelarsenigs. Natrium, Sulfarsenigs. Natrium, Natriumsulfarsenit.		
As_2S_3	+	$6NaSH$	=	$2Na_3AsS_3$	+	$3H_2S$
Arsensulfür, Sulfarsenigsäureanhydrid.		Natriumhydrosulfid.		Natriumsulfarsenit.		

$$\mathrm{Sb_2S_5} + \mathrm{3\,Na_2S} = \mathrm{2\,Na_3SbS_4}$$

$\mathrm{Sb_2S_5}$	$\mathrm{2\,Na_3SbS_4}$
Antimonsulfid, Sulfantimonsäureanhydrid.	Schwefelantimons. Natrium, Sulfantimonsaures Natrium, Natriumsulfantimonat.

Sulfosalze entstehen auch beim Einwirken von Wasserstoffsulfid auf Oxysalze neben Wasser:

$$\mathrm{4\,H_2S} + \mathrm{Na_3AsO_4} = \mathrm{Na_3AsS_4} + \mathrm{4\,H_2O}$$

$\mathrm{4\,H_2S}$	$\mathrm{Na_3AsO_4}$	$\mathrm{Na_3AsS_4}$
Wasserstoffsulfid.	Natriumarsenat.	Natriumsulfarsenat.

jedoch scheiden Haloid- oder Oxysäuren aus diesen Sulfosalzen nicht die Sulfosäuren, sondern ihre Anhydride unter Wasserstoffsulfidentwicklung aus:

$$\mathrm{2\,Na_3AsS_4} + \mathrm{6\,HCl} = \mathrm{6\,NaCl} + \mathrm{As_2S_5} + \mathrm{3\,H_2S}$$

$\mathrm{2\,Na_3AsS_4}$	$\mathrm{As_2S_5}$
Natriumsulfarsenat.	Arsensulfid.

Neutrale, saure, basische Salze. Haloidsäuren, welche stets ein Wasserstoffatom enthalten, und alle einbasischen Säuren, in denen nur ein Hydroxyl-Wasserstoffatom vorkommt, können bei Ersetzung ihres Wasserstoffatoms durch Metallatome nur eine Art von Salzen, nur neutrale Salze bilden; allein mehrbasiche Säuren, in denen mehr als ein durch Metallatome zu ersetzendes Hydroxyl-Wasserstoffatom vorkommt, können mehrere Arten von Salzen bilden, je nachdem ein oder mehrere dieser Wasserstoffatome durch Metallatome oder elektropositive Radikale ersetzt sind: In *neutralen Salzen* sind sämmtliche durch Metallatome zu ersetzende Wasserstoffatome durch Metallatome ersetzt, in *sauren Salzen* dagegen die ersetzbaren Hydroxyl-Wasserstoffatome mehrbasischer Säuren nur zum Theil durch Metallatome ersetzt. Nur mehrbasische Säuren bilden saure Salze; ihre Acidität richtet sich nach der Anzahl von ersetzbaren Hydroxyl-Wasserstoffatomen, welche in ihnen von der Säure noch geblieben sind und darnach werden sie als saure, zwei-, dreifach saure Salze, oder als Hydro-, Bihydro-, Trihydro-Salze bezeichnet:

Neutrale Salze:

KCl	$\mathrm{BaCl_2}$	$\mathrm{OK.NO_2}$	$\mathrm{(ONa)_2SO_2}$
Kaliumchlorid.	Bariumchlorid.	Kaliumnitrat.	Natriumsulfat.

Saure Salze:

$\mathrm{OK.OH.SO_2}$	$\mathrm{O(NH_4).OH.C_4H_4O_2}$	$\mathrm{ONa.OH.C_4H_4O_4}$
Saures Kaliumsulfat, Kaliumhydrosulfat.	Saures Ammoniumsuccinat, Ammoniumhydrosuccinat.	Saures Natriumtartrat, Natriumhydrotartrat.
$\mathrm{ONa(OH)_2PO}$	$\mathrm{(ONa)_2OH.PO}$	$\mathrm{(O_2Ca)(OH)_4(PO)_2}$
Zweifachsaures Natriumphosphat, Natriumbihydrophosphat.	Saures Natriumphosphat, Natriumhydrophosphat.	Zweifachsaures Calciumphosphat, Calciumbihydrophosphat.

Saure Salze entstehen aus gewissen neutralen durch Zusatz von Säuren, oder bei nicht vollständigem Neutralisiren gewisser Säuren mit Basen; einige saure Salzen verlieren bei ihrer Bildung Hydroxyl, es tritt aus mehreren Molekülen Wasser aus, und es entstehen saure Anhydrosalze, in denen anstatt der Säure-Hydroxyle die gleichwerthige Anzahl Sauerstoffatome steht:

$(OK)_2O(CrO_2)_2$	$(ONa)_2O(BO)_4$
Saures Kaliumchromat, Kaliumbichromat.	Saures Natriumborat, Natriumbiborat.

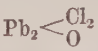
Ausser neutralen und sauren Salzen giebt es basische Salze. In einer einsäurigen Base kann der darin vorkommende Hydroxyl-Wasserstoff nur durch ein elektronegatives Radikal oder Säureradikal ersetzt werden, es entstehen dann neutrale Salze; in mehrsäurigen Basen, oder auch in mehreren mit einander vereinigten Basen, können aber die Hydroxyl-Wasserstoffe auch nur zum Theil durch elektronegative Radikale oder Säureradikale ersetzt sein, dann sind basische Salze gebildet: In basischen Salzen sind die ersetzbaren Hydroxyl-Wasserstoffatome mehrsäuriger Basen nur zum Theil durch Säureradikale ersetzt; sie sind um so basischer, je mehr Hydroxyle noch unverändert darin sind und werden darnach als ein-, zwei-, dreifach basische Salze bezeichnet:

$Cu_2CO_3(OH)_2$	$Pb_2NO_3(OH)_3$	$BiNO_3(OH)_2$	$(BiO)_2NO_3 . OH$
Einfachbasisches Kupfercarbonat.	Dreifachbasisches Bleinitrat.	Zweifachbasisches Wismuthnitrat.	Einfachbasisches Bismuthylnitrat.

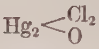
Basische Salze entstehen aus gewissen neutralen durch Zusatz von Basen, oder durch Entziehung eines Theiles ihrer Säure durch Basen, theilweis sogar schon durch Wasser, oder durch nicht vollständiges Neutralisiren einer Base mit einer Säure; einige basische Salze verlieren bei ihrer Bildung Hydroxyl theilweis oder ganz, es tritt aus mehreren Molekülen Wasser aus, und es entstehen basische Anhydrosalze, in denen anstatt der Base-Hydroxyle theilweis oder ganz die gleichwerthige Anzahl Sauerstoffatome eingetreten ist:

$Zn_3(CO_3)(OH)_2O$	$Hg_3(SO_4)O_2$	$Hg_3(NO_3)_2O_2$	$Hg_4(CO_3)O_3$
Zweifachbasisches Zinkcarbonat.	Zweifachbasisches Quecksilberoxydsulfat.	Zweifachbasisches Quecksilberoxydnitrat.	Dreifachbasisches Quecksilberoxydcarbonat.

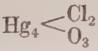
Es reihen sich an diese basischen Anhydrosalze Verbindungen gewisser Haloidsalze, namentlich der Metallchloride mit Metalloxyden, die mit Nennung ihrer beiden Bestandtheile bezeichnet werden:


$$\mathrm{Pb_2}<\begin{matrix}\mathrm{Cl_2}\\ \mathrm{O}\end{matrix}$$

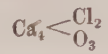
Bleioxychlorid.


$$\mathrm{Hg_2}<\begin{matrix}\mathrm{Cl_2}\\ \mathrm{O}\end{matrix}$$

Quecksilberoxychlorid.

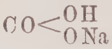

$$\mathrm{Hg_4}<\begin{matrix}\mathrm{Cl_2}\\ \mathrm{O_3}\end{matrix}$$

Quecksilbertrioxychlorid.

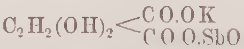

$$\mathrm{Ca_4}<\begin{matrix}\mathrm{Cl_2}\\ \mathrm{O_3}\end{matrix}$$

Calciumtrioxychlorid.

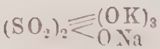
Doppelsalze. Gewöhnlich ist in neutralen, sauren und basichen Salzen der Wasserstoff der sie gebildet habenden Säure durch ein, oder wenn durch mehrere, durch gleichartige Metallatome oder elektropositive Radikale ersetzt. Aber es giebt auch Salze, welche aus mehrbasischen Säuren, oder aus mehreren an einander gelagerten Molekülen ein- und mehrbasischer Säuren gebildet sind, deren Wasserstoffatome resp. Hydroxyl-Wasserstoffatome durch verschiedenartige Metallatome oder elektropositive Radikale ersetzt sind; sie heissen **Doppelsalze**, und werden wie neutrale Salze, jedoch mit Nennung der in ihnen enthaltenen verschiedenen Metalle oder Radikale bezeichnet. Nur wenige Doppelsalze können dagegen als mehrsäurige Basen aufgefasst werden, in denen der eine Hydroxyl-Wasserstoff, und das andere Hydroxyl selbst durch ein Metalloid ersetzt ist; in diesen bindet das Metall der Base das substituirte Hydroxyl und das Metalloid. Sind aber im Molekül einer mehrbasischen Säure für Wasserstoffatome zwei oder mehrere verschiedene Metallatome oder elektropositive Radikale eingetreten, so werden diese in dem entstandenen Doppelsalz durch das mehratomige Säureradikal zusammengehalten:


$$\mathrm{CO}<\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{ONa}\end{matrix}$$

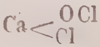
Kohlensaures Kaliumnatrium; Kaliumnatriumcarbonat.


$$\mathrm{C_2H_2(OH)_2}<\begin{matrix}\mathrm{CO.OK}\\ \mathrm{CO\,O.SbO}\end{matrix}$$

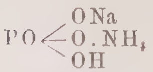
Weinsaures Antimonylkalium; Antimonylkaliumtartrat.


$$\mathrm{(SO_2)_2}\lessgtr\begin{matrix}\mathrm{(OK)_3}\\ \mathrm{ONa}\end{matrix}$$

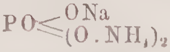
Schwefelsaures Kaliumnatrium; Kaliumnatriumsulfat.


$$\mathrm{Ca}<\begin{matrix}\mathrm{OCl}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}$$

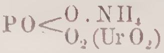
Chlorkalk.


$$\mathrm{PO}\!\begin{matrix}\diagup\mathrm{ONa}\\ -\mathrm{O.NH_4}\\ \diagdown\mathrm{OH}\end{matrix}$$

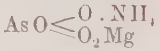
Phosphors. Hydronatriumammonium; Natriumammoniumhydrophosphat.


$$\mathrm{PO}\lessgtr\begin{matrix}\mathrm{ONa}\\ \mathrm{(O.NH_4)_2}\end{matrix}$$

Phosphors. Natriumbiammonium; Natriumbiammoniumphosphat.

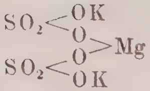

$$\mathrm{PO}<\begin{matrix}\mathrm{O.NH_4}\\ \mathrm{O_2(UrO_2)}\end{matrix}$$

Phosphors. Uranylammonium; Uranylammoniumphosphat.

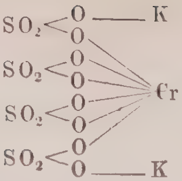

$$\mathrm{AsO}\lessgtr\begin{matrix}\mathrm{O.NH_4}\\ \mathrm{O_2Mg}\end{matrix}$$

Arsensaures Ammonmagnesium; Ammonmagnesiumarsenat.

Sind in mehreren an einander gelagerten Molekülen mehrbasischer Säuren verschiedene Metallatome für Wasserstoffatome eingetreten, so hält gewöhnlich eins der mehrwerthigen die Säureradikale zusammen:



Schwefelsaures Kalium-magnesium; Kalium-magnesiumsulfat.



Schwefelsaures Chromoxydkalium, Chromoxydkaliumsulfat. (Chromalaun.)

Sind aber in mehreren an einander gelagerten einbasischen Säuren für ihre Wasserstoffatome verschiedene Metallatome oder elektropositive Radikale eingetreten, so sind sie Verbindungen zweier Salze, Molekularverbindungen, deren Bindung durch besondere Atome oder Radikale nicht stattfindet; das ist in den Haloid-Doppelsalzen der Fall:

$NaAgCl_2$	$KHgJ_3$	$KAuJ_4$	$(NH_4)_2PtCl_6$
Natriumsilber-chlorid.	Kaliumquecksilber-jodid.	Kaliumgold-jodid.	Ammoniumplatin-chlorid.

Doppelsalze bilden sich theils beim Vermischen der Lösungen zweier Salze gleicher Säure aber verschiedener Base, theils beim Neutralisiren der Lösungen saurer Salze mit einer anderen Base, als darin enthalten ist und Auskrystallisiren der eingedampften gemischten Lösung:

$FeSO_4$	$+$	$(NH_4)_2SO_4$	$=$	$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$		
Eisenoxydulsulfat.		Ammoniumsulfat.		Eisenoxydulammoniumsulfat.		
$KHSO_4$	$+$	$NaHO$	$=$	$KNaSO_4$	$+$	H_2O
Kaliumhydrosulfat.		Natriumhydroxyd.		Kaliumnatriumsulfat.		

Aehnlich wie Haloid-Doppelsalze sind die Krystallwasser enthaltenden Salze, überhaupt Krystallwasser enthaltende Verbindungen constituirt. Krystallwasser ist dasjenige Wasser, welches namentlich viele Salze in krystallisirtem Zustande in einem ganz bestimmten Verhältniss in festem Zustande gebunden enthalten, welches für sie charakteristisch ist:

$AlK_2(SO_4)_4,\ 24\,H_2O$	Aluminium-Kaliumsulfat.
$Na_2CO_3,\ 10\,H_2O$	Natriumcarbonat.
$MgSO_4,\ 7\,H_2O$	Magnesiumsulfat.
$CuSO_4,\ 5\,H_2O$	Kupfersulfat.

Einige krystallisirte Salze verlieren schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft ihr Krystallwasser ganz oder theilweis, sie verwittern; andere verlieren es erst bei erhöhter Temperatur mehr oder weniger vollständig, erst bei sehr verschiedenen Temperaturgraden ganz. Mit diesem Verlust des Krystallwassers hört die Existenz des Krystalls auf, aber die Constitution des Salzes ist nicht geändert; denn löst man das entwässerte Salz wieder in Wasser auf, so krystallisirt es aus der durch Verdampfen genügend concentrirten Lösung mit derselben Menge Krystallwasser wieder aus, die es vorher besass.

Wenn dagegen durch Temperaturerhöhung aus einem Salz oder sonst einer Verbindung Wasser ausgetrieben ist, der Rückstand in Wasser gelöst wird und diese Lösung ganz neue Verbindungen enthält, so war das entwichene Wasser ganz oder theilweis kein Krystallwasser; durch Wasseraustritt wurde eine Veränderung in der Constitution des Salzes oder der Verbindung hervorgerufen, es ist daher Constitutionswasser genannt; es war nicht als Wasser schon in der Verbindung wie das Krystallwasser, es bildete sich erst während ihres Erhitzens aus seinen Elementen, die im Molekül ursprünglich anderweitig verbunden waren:

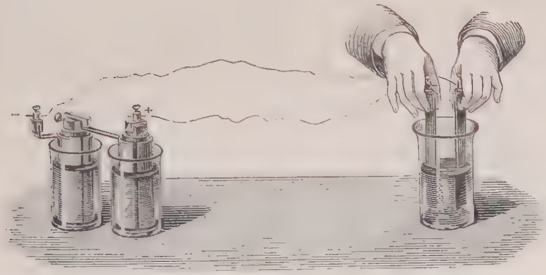
$$\underset{\text{Natriumhydrophosphat.}}{2\,Na_2HPO_4,\ 12\,H_2O} = 25\,H_2O + \underset{\text{Natriumpyrophosphat.}}{Na_4P_2O_7}$$

$$\underset{\text{Citronensäure.}}{C_6H_8O_7,\ H_2O} = 2\,H_2O + \underset{\text{Aconitsäure.}}{C_6H_6O_6}$$

Elektrolyse chemischer Verbindungen. Es ist wohl anzunehmen, dass gewisse Elemente in einer Verbindung sich in einem elektrischen Gegensatze befinden, da verschiedenartige Körper bei ihrer Berührung entgegengesetzt elektrisch werden. Dieser Gegensatz wird erheblicher, wenn auf die Verbindung der galvanische Strom einwirkt, durch ihn die Verbindung, sofern sie überhaupt ein Leiter der Elektricität ist, zersetzt wird; sie wird elektrolytisch zerlegt und zwar in der Weise, dass sich ihr elektropositiver Bestandtheil am elektronegativen Pol, ihr elektronegativer Bestandtheil am elektropositiven Pol abscheidet. Es werden gleichsam die elektrisch entgegengesetzten Bestandtheile von den Polen einer Säule oder Batterie angezogen; es besitzt der am positiven Pol sich abscheidende Bestandtheil freie negative Elektricität, der am negativen Pol sich abscheidende freie positive Elektricität, und man nennt gewöhnlich darnach jenen den elektronegativen, diesen den elektropositiven Bestandtheil der Verbindung.

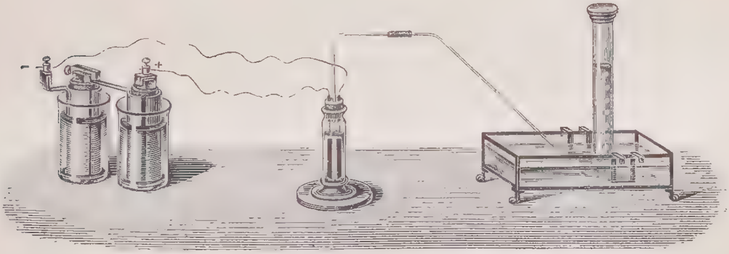
Wird ein genügend starker galvanischer Strom, wie er mittelst 2—4, aus Thonzellen mit Salpetersäure und Kohle, und

Fig. 103.



Zinkcylindern in verdünnter Schwefelsäure bestehenden Elementen, deren Pole in dünnen Platinplatten endigen, erhalten wird, in mit Schwefelsäure schwach angesäuertes Wasser geleitet, Fig. 103, so findet alsbald an beiden Polenden eine lebhafte Gasentwicklung statt: es entwickelt sich am — Pol Wasserstoffgas, am + Pol Sauerstoffgas, wodurch Wasserstoff als positiver, Sauerstoff als negativer Bestandtheil des Wassers gekennzeichnet werden. Lässt man beide Pole in das Wasser tauchen und das an beiden Polen sich entwickelnde Gas gemeinschaftlich über Wasser in einer Glocke sich ansammeln, Fig. 104, so erhält man ein Gemisch von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff, das wegen seiner Explosionsfähigkeit beim Entzünden Knallgas genannt ist.

Fig. 104.



Zur Trennung beider Gase benutzt man am besten eine zweischenklige U-förmig gebogene Glasröhre, Fig. 105, die an einem Ende verschlossen, am anderen offen ist, am verschlossenen Ende aber den einen Pol einer Batterie eingeschmolzen enthält und auf einem Stativ ruht. Die Röhre wird mit schwach schwefelsäurehaltigem Wasser gefüllt, dann der — Pol einer Batterie mit dem geschlossenen Schenkel verbunden, während der positive im offenen Schenkel der Röhre in das Wasser taucht. Alsbald entwickelt sich an beiden Polen Gas, von dem der am — Pol abgeschiedene Wasserstoff im

Schenkel der Röhre unter Verdrängen des Wassers sich sammelt, während der Sauerstoff aus ihrem offenen Schenkel entweicht. Wird der + Pol einer Batterie mit dem geschlossenen Schenkel verbunden und der negative in den offenen Schenkel ins Wasser getaucht, Fig. 106, so sammelt sich im geschlossenen Schenkel das bei der Zersetzung des Wassers entstandene Sauerstoffgas.

Fig. 105.

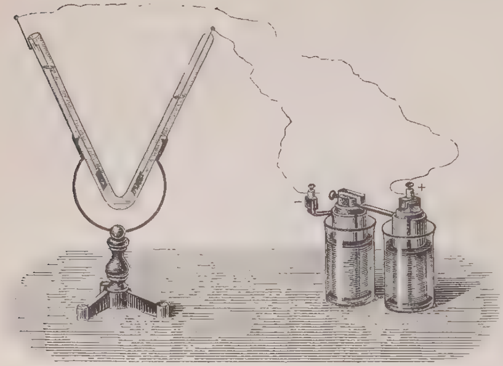
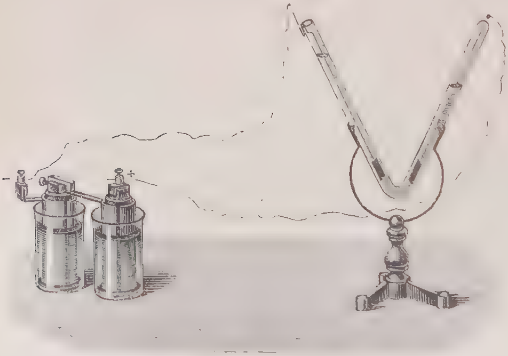


Fig. 106.



Wenn der galvanische Strom auf angesäuertes Wasser einwirkt, so wirkt nach Grothuss der + Pol auf die zunächstliegenden Wassertheilchen, ihr — Sauerstoff wird angezogen und dem + Pol zugekehrt, ihr + Wasserstoff abgestossen und vom + Pol abgewendet. Das erste so veränderte Wassertheilchen veranlasst das zweite, seine Elemente in gleicher Weise nach denselben Seiten zu kehren, dieses wirkt auf das dritte u. s. f. Schliesslich werden alle Wassertheilchen zwischen den beiden Polen ihre Sauerstoffatome dem + Pol, ihre Wasserstoffatome dem — Pol zukehren. Ist nun die Anziehung des + Pols auf das Sauerstoffatom des ersten Wassertheilchens gross genug, so wird es seinen Wasserstoffatomen gleichsam entrissen, diese verbinden sich wieder mit dem Sauerstoff des zweiten Wassertheilchens, dessen Wasserstoff mit dem Sauerstoff des dritten u. s. f. So geht auf der ganzen Strecke zwischen beiden Polen eine beständige Zersetzung und Wiederbildung von Wasser vor sich, und an den Polen selbst werden die Bestandtheile des Wassers frei.

Wird nach dieser Ansicht durch den galvanischen Strom das Wasser direct in seine elementaren Bestandtheile zerlegt, so wird es nach einer neuerdings von Janeczek ausgesprochenen Ansicht erst in Wasserstoff und Hydroxyl zerlegt; während der Wasserstoff dann am — Pol sich ansammelt, bildet das Hydroxyl (OH) Wasserstoffsuperoxyd $(OH)_2$ und dieses zerfällt dann weiter in Wasser (H_2O) und Sauerstoff (O), welcher letztere am + Pol entweicht.

Auch auf gewisse Metalloxyde, z. B. Kalium-, Natrium-, Calcium-, Bariumoxyd wirkt der galvanische Strom zersetzend, es scheidet sich das Metall am — Pol, der Sauerstoff am + Pol aus. Tropft man etwas Quecksilber in die Höhlung eines Stückchens Kaliumhydroxyd, legt es dann auf ein Platinblech, welches mit dem + Pol einer Batterie verbunden ist und taucht in das Quecksilber den — Pol, so wird alsbald Sauerstoff am Platinblech sich entwickeln, das Kalium aber neben etwas Wasserstoff am — Pol frei werden; ersteres amalgamirt sich sogleich mit dem Quecksilber, es entsteht Kaliumamalgam. Oder lässt man den — Pol in Quecksilber tauchen, überzieht den Leitungsdraht, so weit er nicht ins Quecksilber taucht und doch im Gefässe sich befindet, mit Siegellack, schichtet dann auf das Quecksilber concentrirte Kalilauge und taucht in diese den + Pol, so beginnt auch hier die Zersetzung sogleich, das Kalium wird vom Quecksilber aufgenommen, Sauerstoff entweicht vom + Pol. Durch Destilliren des Amalgams aus einer Steinöldämpfe enthaltenden Retorte wird daraus das Quecksilber entfernt, Kalium hinterbleibt. Auch hier soll nach Janeczek aus dem Kaliumhydroxyd (KOH) erst Kalium und Hydroxyl (OH) entstehen, letzteres Wasserstoffsuperoxyd $(OH)_2$ bilden, dieses sich in Wasser (H_2O) und Sauerstoff zerlegen, welcher letztere entweicht.

Auch geschmolzene Metallchloride werden durch den Strom zerlegt, ihr Metall scheidet sich am — Pol aus, das Chlor entwickelt sich am + Pol. Man wendet meistens Gemische der Chlormetalle mit Chloralkalien an, da sie bei niedrigerer Temperatur schmelzen als Chlormetalle allein. Um z. B. Magnesiumchlorid zu zersetzen, bringt man ein Gemisch von nahezu gleichviel Kaliumchlorid und Magnesiumchlorid in einen Thonpfeifenkopf, der mit seiner Oeffnung nach oben gerichtet, und mit kurzem seitwärts nach unten gerichteten Rohre versehen ist; in letzteres steckt man einen mit dem — Pol einer Batterie verbundenen Eisendraht so weit, dass er wenige Centimeter weit in den Kopf noch hineinragt. Das Salzgemisch wird geschmolzen und dann in dasselbe ein mit dem + Pol verbundenes Stück Kohle getaucht. An letzterem entwickelt sich lebhaft Chlor, am Eisendraht aber scheidet sich Magnesium aus, das in der Salzmasse sich verbreitet und nach dem Erkalten derselben und dem Zerschlagen des Pfeifenkopfs herausgesucht werden muss.

Salze werden auch in Lösungen durch den galvanischen Strom zersetzt, es scheidet sich das elektronegative Element, oder die Säure, deren Wasserstoff im Salz durch Metall ersetzt ist, am + Pol, das Metall, oder sein Oxyd oder Hydroxyd am — Pol aus. Um Salzlösungen durch den Strom zerlegen zu können, bringt man sie am besten in zweischenklige U-förmige Glasröhren und taucht in jeden Schenkel einen Pol einer Batterie in die Flüssigkeit (S. 186). Alsbald findet an beiden Polen eine Gasentwicklung statt; war die Lösung eine Kochsalzlösung, so entweicht das negativ elektrische Chlor am + Pol, das am — Pol sich abscheidende Natrium aber oxydirt sich sogleich auf Kosten des Sauerstoffs im Wasser, es entweicht am — Pol Wasserstoff und das aus Natriumoxyd durch Wasseraufnahme entstandene Natriumhydroxyd bleibt gelöst. Enthielt die Lösung Kaliumsulfat, K_2SO_4, so scheidet sich am + Pol der negativ elektrische Säurerest SO_4 aus, aber entweder zersetzt er sogleich Wasser, nimmt dessen Wasserstoff auf und bildet Schwefelsäure unter Entwicklung von Sauerstoff, oder er zersetzt sich in entweichenden Sauerstoff und Schwefeltrioxyd SO_3, welches letztere in Wasser als Schwefelsäure sich löst. Am + Pol wird also Sauerstoff sich entwickeln, Schwefelsäure gelöst sein, am — Pol aber entweicht Wasserstoff, denn das sich hier zunächst ausscheidende Kalium zersetzt sogleich wie vorhin das Natrium das Wasser, und Kaliumhydroxyd bleibt gelöst. Auch in einer Lösung von Kupfersulfat, $CuSO_4$, scheidet sich am + Pol der Säurerest SO_4 aus, es bilden sich daraus Schwefelsäure und entweichender Sauerstoff, am — Pol aber scheidet sich das Kupfer ab, denn es zersetzt nicht wie Natrium und Kalium das Wasser. Während also am + Pol Sauerstoffgas entweicht, wird am — Pol keine

Gasentwicklung, oder doch nur eine durch elektrolytische Zersetzung des sauren Wassers veranlasste, stattfinden. Alle Metalle, welche Wasser nicht zersetzen, werden aus den Lösungen ihrer Verbindungen elektrolytisch als Metalle abgeschieden; auf diese Zersetzung gewisser Metallsalzlösungen beruht die Galvanoplastik.

Die elektrolytischen Zersetzungen chemischer Verbindungen lassen nicht nur den elektrochemischen Charakter ihrer Bestandtheile erkennen, lehren nicht nur, dass die Vereinigung der Elemente und gewisser Elementgruppen um so leichter erfolgt und um so fester besteht, je verschiedener sie ihrem elektrochemischen Charakter nach sind, sondern sie haben auch praktische Bedeutung, insofern sie oft am einfachsten dahin führen, die Bestandtheile einer Verbindung zu isoliren.

Gruppirung der Elemente und ihrer Verbindungen. Die Anordnung, in welcher die Elemente und ihre Verbindungen zu besprechen sind, wird verschieden sein, je nachdem man ihr die physikalischen, oder chemischen, oder beide Eigenschaften derselben gemeinschaftlich zu Grunde legt. Die frühere Eintheilung der Elemente in Metalle und Nichtmetalle (Metalloide), wo erstere die metallisch aussehenden, specifisch schwereren, Wärme und Elektricität gut leitenden Elemente, letztere die nicht metallisch erscheinenden, specifisch leichteren, Wärme und Elektricität schlecht leitenden Elemente hiessen, ist nicht genau, da der Begriff Metall ein rein physikalischer ist, wahrscheinlich jedes Element je nach seiner molekularen Beschaffenheit einen metallischen oder nichtmetallischen Habitus besitzen kann. Ebenso ist die Gruppirung der Elemente nach ihrem elektrolytischen Verhalten, je nachdem sie durch den galvanischen Strom aus ihren Verbindungen am — oder + Pol ausgeschieden werden, ungenau, denn sie behalten nicht in allen Verbindungen den gleichen elektrochemischen Charakter. Das Element, welches in der einen Verbindung positiv elektrisch erscheint, tritt in einer anderen negativ elektrisch auf. Besser schon hat man die Elemente in Gruppen angeordnet nach ihrem gleichen chemischen Verhalten gegen gewisse Reagentien, nach der Aehnlichkeit ihrer Reactionen, und unterschieden Nichtmetalle welche Säuren bilden, dann Alkalimetalle, alkalische Erdmetalle, Erdmetalle, Leicht- und Schwermetalle.

Am besten gestaltet sich jedoch eine Anordnung der Elemente nach ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften zusammen. Sauerstoff und Wasserstoff sind elektrochemisch entgegengesetzte Elemente (S. 118); ihnen schliessen sich die übrigen an, zwei Reihen bildend; werden nun in diesen Reihen die Elemente nach ihren Valenzen gleichzeitig geordnet, ist demnach ihr elektrochemischer Charakter und ihre Valenz die Grundlage der Gruppirung, so hat man über dieselben die einfachste Uebersicht. Diese Anordnung liegt auch den folgenden Beschreibungen der Elemente und ihrer Verbindungen zu Grunde. Nach dem Vorkommen der pharmaceutisch wichtigen Elemente und Verbindungen lässt sich wie die allgemeine Chemie auch die pharmaceutische Chemie in eine unorganische und organische eintheilen. Das ist in Folgendem geschehen. In ersterer sind die für die Pharmacie wichtigen Elemente und unorganischen Verbindungen, in letzterer die pharmaceutisch wichtigen organischen Verbindungen, d. i. Kohlenstoffverbindungen abgehandelt. Dabei ist in der pharmaceutischen unorganischen Chemie der Wasserstoff vorangestellt, als das Element, auf dessen Atomgewicht, Molekulargewicht und Valenz als Einheit die Atom- und Molekulargewichte, sowie Valenzen aller anderen Elemente bezogen werden; ihm folgen die elektronegativen Elemente oder Nichtmetalle, diesen die elektropositiven Elemente oder Metalle, sämmtlich nach ihrer Valenz geordnet, und jedem Element reihen sich die pharmaceutischen chemischen Verbindungen an, welche es mit den bereits vor ihm besprochenen Elementen bildet. Dann folgt schliesslich die pharmaceutische organische Chemie, in der alle pharmaceutisch wichtigen organischen Verbindungen abgehandelt sind.

Pharmaceutische unorganische Chemie.

Wasserstoff. Hydrogenium.

$\overset{\prime}{H}$ 1.

Schon im 16. Jahrhundert ist dieses gasförmige Element von Paracelsus bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Eisen in unreinem Zustande erhalten, aber nicht von Luft verschieden erkannt worden. Turquet de Mayerne erst beachtete 1703 seine Entzündlichkeit und Brennbarkeit, und das führte Mayow auf die Verschiedenheit dieses Gases von der atmosphärischen Luft; Cavendish beschrieb es 1766 als Air oder Gas inflammable, und weil es bei seiner Verbrennung Wasser bildet, so nannte es Lavoisier 1790 Hydrogène, lat. Hydrogenium (ὕδωρ Wasser, γεννάω erzeugen). Auch seine deutsche Bezeichnung gründet sich auf diese Bildung von Wasser und seine Abscheidung aus demselben.

Der Wasserstoff ist ein sehr verbreitetes Element, jedoch unverbunden selten. Kleine Mengen finden sich in der Atmosphäre, in die er durch den Athmungsprocess der Menschen und Thiere gelangt (Pettenkofer und Voit), in Gasen, welche den Solfataren Islands, sowie dem ihnen naheliegenden Schlammboden entströmen (4·1—25·1 Proc. Bunsen); Wasserstoff entströmt den Schlammvulkanen von Turbaco in Neugranada und ist ein Bestandtheil der Gase, welche aus den sogen. Fumarolen und artesischen Brunnen am Monte Cerboli und anderen Orten Italiens aufsteigen (Deville und Leblanc); auch die Atmosphäre der Sonne und die einiger Fixsterne enthalten nach Spectralbeobachtungen Wasserstoff (Leclanché). Häufiger noch tritt Wasserstoff in Verbindungen auf. Im Wasser sind 11·13

Proc. Wasserstoff mit Sauerstoff verbunden, in der Salzsäure ist er mit Chlor, im Wasserstoffsulfid mit Schwefel, im Ammoniak mit Stickstoff, im Sumpfgas, Petroleum, in vielen flüchtigen Oelen mit Kohlenstoff vereinigt; er ist in den meisten organischen Körpern, allen Säuren, vielen Basen, Salzen, Mineralien, selbst im Meteoreisen enthalten.

Um Wasserstoff zu gewinnen werden einige seiner Verbindungen zersetzt, namentlich das Wasser. Wirkt auf schwach angesäuertes Wasser der galvanische Strom (S. 185), so scheidet sich Wasserstoff am —Pol, Sauerstoff am +Pol ab, oder nach Janeczek Wasserstoff am —Pol und am +Pol OH; dieses Hydroxyl bildet Wasserstoffsuperoxyd $= (OH)_2$, und das zerfällt dann weiter in Wasser und am +Pol sich ausscheidenden Sauerstoff: $(OH)_2 = H_2O + O$. Werden kleine, etwa erbsengrosse Stücke Natrium in Papier gewickelt unter eine Glasglocke gebracht, welche mit Wasser gefüllt und mit Wasser abgesperrt ist, so steigen sie in derselben auf, zersetzen das Wasser und im oberen Theil der Glocke sammelt sich Wasserstoff an, während Natriumhydroxyd gelöst wird ($Na_2 + 2\,H_2O = H_2 + 2\,NaOH$). Wie die Alkalimetalle bei gewöhnlicher Temperatur, so wirken Eisen und Zink in Glühhitze auf Wasser; wird Wasserdampf langsam über ein rothglühendes Bündel Eisendraht geleitet, so entweicht Wasserstoff und der Eisendraht bedeckt sich mit einer krystallinischen Schicht von Eisenoxyduloxyd ($Fe_3 + 4\,H_2O = 4\,H_2 + FeFeO_4$). Auch glühende Kohlen zersetzen Wasserdampf, bilden daraus, wie Jacquelin 1853 und Long 1878 nachgewiesen haben, Wasserstoff und Kohlendioxyd ($C + 2\,H_2O = 2\,H_2 + CO_2$); letzteres wird durch weitere Einwirkung von Kohle zu Kohlenoxyd reducirt ($CO_2 + C = 2\,CO$). Da aber nach Verver auch Wasserstoff neben Kohlendioxyd entsteht, wenn Wasserdampf mit Kohlenoxyd in geeignetem Verhältniss gemengt durch glühende Röhren hindurchgeht ($H_2O + CO = H_2 + CO_2$), so wird das bei der Zersetzung von Wasser durch glühende Kohlen auftretende sogenannte Wassergas stets mit Kohlendioxyd und Kohlenoxyd gemengter Wasserstoff sein; Langlois fand es ziemlich constant bestehend aus 50 bis 60 Proc. Wasserstoff, 19 bis 26 Proc. Kohlenoxyd und 15 bis 20 Proc. Kohlendioxyd, und Verver wies nach, dass bei Ueberschuss von Wasserdampf die Menge des Kohlenoxyds geringer sei, das Gas ziemlich frei von Kohlenoxyd erhalten werde.

Wasserstoff wird ferner aus gewissen Säuren erhalten; viele werden durch den galvanischen Strom zerlegt, ihr Wasserstoff scheidet sich am —Pol aus, ihre übrigen Bestandtheile treten am +Pol auf. Andere Säuren werden durch Metalle zersetzt, ihr Wasserstoff tritt aus, an seine Stelle tritt das Metall, es entsteht ein Salz der Säure ($Zn_2 + 2 H_2SO_4 = 2 H_2 + 2 ZnSO_4$).

Einige Metalle, wie Zink, Eisen, Zinn entwickeln in fein vertheiltem Zustande auch aus Alkalihydroxydlösungen namentlich bei erhöhter Temperatur Wasserstoff, während Metallalkalioxyd entsteht; aus Zinkpulver und Natriumhydroxydlösung entstehen Wasserstoff und Zinknatriumoxyd ($Zn_2 + 4 NaOH = 2 H_2 + 2 Zn[ONa]_2$). Zink und Eisen entwickeln nach Lorin auch aus 40 bis 50° warmen Lösungen von Ammoniumsalzen (nicht von Ammoniumnitrat) namentlich bei Gegenwart von etwas freiem Ammoniak Wasserstoff unter Bildung eines Metallammoniumsalzes, und wird Kupfersulfat mit gleichviel Zink und der doppelten Menge von Wasser in Berührung gelassen, so entwickelt sich unter Wasserzersetzung Wasserstoff, während sich Kupfer und basisches Zinksulfat ausscheiden ($CuSO_4 + Zn + 2 H_2O = H_2 + Cu + Zn_2SO_4[OH]_2$).

Wasserstoff bildet sich ferner beim Erhitzen vieler organischer Stoffe bei Luftabschluss, ist ein hervorragender Bestandtheil des Leuchtgases (30 bis 50 Proc.), das um so mehr davon enthält, je höher bei seiner Bereitung aus Steinkohlen die Temperatur der Retorten gesteigert war. Wird Steinkohlengas noch über glühenden Kalk geleitet, so werden nach Tessié du Mothay und Maréchal seine Kohlenwasserstoffdämpfe weiter in Kohle, hochsiedende Kohlenwasserstoffe und grosse Mengen Wasserstoff zersetzt.

Wasserstoff wird ferner sehr rein erhalten beim Erhitzen von Kaliumformiat mit Kaliumhydroxydlösung unter Umwandlung des ersteren in Kaliumcarbonat ($OK.CHO + KOH = K_2CO_3 + H_2$), (Pictet).

Am einfachsten und praktisch wird Wasserstoff durch Zersetzung verdünnter Schwefelsäure mittelst Zinks dargestellt. Man bringt 2 Th. granulirtes Zink in einen Glaskolben, verschliesst ihn mit einem doppelt durchbohrten Kork, in dem eine fast bis auf den Boden des Glaskolbens reichende gläserne Trichterröhre, und eine nur oben durch den Kork hindurchgeführte rechtwinklig gebogene Glasröhre steckt, verbindet letztere mit einer passend gebogenen Glasröhre, deren Ende unter einer mit Wasser angefüllten und in Wasser stehenden Glasglocke mündet, und giesst nun durch die Trichterröhre auf das Zink ein erkaltetes Gemenge von 3 Th. Schwefelsäure und 12 bis 18 Th. Wasser, so dass die Trichterröhre dadurch abgesperrt ist. Alsbald entwickelt sich Wasserstoff; er entweicht durch die rechtwinklig gebogene Glasröhre anfangs mit der im Glaskolben enthalten gewesenen Luft, und erst wenn nach einiger Zeit diese mit dem entwickelten Wasserstoff fortgeführt ist, lässt man den nunmehr reinen Wasserstoff in die Glasglocke treten:

$$\underbrace{Zn_2}_{\substack{130\\(2)}} + \underbrace{2\,H_2SO_4}_{\substack{196\\(3)}} = \underbrace{2\,ZnSO_4}_{\substack{322\\(4\cdot95)}} + \underbrace{2\,H_2}_{\substack{4\\(0\cdot0615)}}$$

2 g Zink geben mit 3 g Schwefelsäure 4·95 g wasserfreies Zinksulfat, welches gelöst bleibt, und 0·0615 g Wasserstoff, = 686·3 cbcm Wasserstoff bei 0° und 760 mm Druck, welcher entweicht. Früher nahm man an, dass Zink aus dem der Säure zugemischten Wasser den Wasserstoff abscheide, sich selbst mit dessen Sauerstoff zu Zinkoxyd verbinde und dieses sich in der Säure löse, dass Zink nur bei Gegenwart von Säure Wasserstoff aus Wasser entwickeln könne, weil sie das entstehende Zinkoxyd lösen müsse. Jetzt nimmt man obiger Gleichung entsprechend einfach Vertretung des Wasserstoffs der Säure durch Zink an und hält das Wasser für nöthig, um das gebildete Zinksalz aufzulösen. Concentrirte Säuren entwickeln nur wenig Wasserstoff mit Zink; bei Verwendung concentrirter Schwefelsäure bildet sich stets etwas schweflige Säure ($Zn_2 + 4\,H_2SO_4 = 2\,ZnSO_4 + 2\,H_2O + 2\,H_2SO_3$), die mit dem gleichzeitig frei werdenden Wasserstoff Wasser und dem übrigen Wasserstoff sich beimengendes Wasserstoffsulfid bildet ($H_2SO_3 + 3\,H_2 = 3\,H_2O + H_2S$). Es wird nach Löwe ein Wasserstoffsulfid freies Wasserstoffgas stets dann aus Zink und verdünnter Schwefelsäure gewonnen, wenn man letzterer etwas Kupfersulfatlösung beimischt, durch die das etwa frei werdende Wasserstoffsulfid innerhalb des Entwicklungsgefässes als Kupfersulfid beseitigt wird; ein Theil des Kupfers wird allerdings durch das Zink niedergeschlagen, man muss sehen, dass die Mischung blau gefärbt bleibt.

Zur Wasserstoffentwicklung lässt sich statt der Schwefelsäure weniger gut Salzsäure verwenden, weil leicht mit dem entweichenden Wasserstoff auch etwas Wasserstoffchloridgas fortgeht. Es lässt sich ferner Zink nicht durch Eisen des Handels ersetzen, weil dieses ausser mechanisch beigemengter Kohle stets mit Eisen chemisch verbundenen Kohlenstoff enthält, dieses Kohlenstoffeisen beim Einwirken von Säuren Kohlenwasserstoffe liefert, die dem entwickelten Wasserstoff beigemengt bleiben und ihm einen unangenehmen Geruch ertheilen. Auch Zink enthält meistens etwas Kohle, aber nicht chemisch gebundenen Kohlenstoff; seine Kohle bildet keine Kohlenwasserstoffe, ist für die Entwicklung des Wasserstoffs sogar nützlich. Denn reines Zink entwickelt mit reiner Säure keinen Wasserstoff (de la Rive), da die Wasserstoffentwicklung nur stattfindet, wenn das Zink fremde Metalle, oder Kohle, oder die zu verwendende Schwefelsäure Blei enthält; diese bilden mit dem Zink eine galvanische Kette, in der Zink das +Element ist, durch die Wirkung des erzeugten Stromes wird Wasserstoff aus der Säure abgeschieden. Daher entwickelt reines Zink aus verdünnter Schwefelsäure dann gleich Wasserstoff, wenn etwas Platin, oder Platin- oder Goldlösung dazu gesetzt wird; aus letzteren reducirt Zink die Metalle, welche mit dem Zink die galvanische Kette bilden. Nur darf das dem Zink und der Schwefelsäure zugesetzte Metall nicht Arsen oder Antimon sein, da sie zur Bildung von Arsen- resp. Antimonwasserstoff Veranlassung geben.

Wasserstoff kann verschiedene Verunreinigungen je nach seiner Darstellung und der Beschaffenheit des zur Gewinnung verwendeten Materials enthalten. Um unangenehm riechende Kohlenwasserstoffe daraus zu entfernen, wird nach Stenhouse das Gas wiederholt durch mit Holzkohlenstückchen gefüllte Röhren geleitet, welche die Kohlenwasserstoffe absorbiren. Allein vollständig entfernt man sie dadurch nicht; besser ist es, wenn man das Gas erst einige Male durch concentrirte Schwefelsäure, dann durch mehrere mit Kohle gefüllte Röhren, darauf noch zur Entfernung von Sauerstoff nach Siewert über glühendes Kupfer oder schmelzendes Natrium leitet. Wasserstoffsulfid wird aus dem Wasserstoff bei seinem Durchleiten durch verdünnte wässrige Natronlösung fortgeschafft, es entsteht sich lösendes Natriumhydrosulfid; oder beim Hindurchleiten durch eine Röhre, welche mit Bleinitratlösung getränkte Glasstückchen enthält, es entsteht zurückbleibendes Bleisulfid. Phosphor- und Arsenwasserstoff werden entfernt, wenn man das Gas durch Röhren strömen lässt, in denen sich mit Silberlösung getränkter Asbest befindet, wobei Phosphorsilber, Silberphosphat und Silberarsenit entstehen und zurückbleiben. Varenne und Hebré lassen den Wasserstoff durch eine 10procentige wässrige Kaliumbichromatlösung streichen, der 5 Proc. Schwefelsäure beigemengt sind; es wird von allen Gasen, die bei Anwendung von unreinen Materialien beigemengt sein können (Arsen-, Antimon-, Schwefel-, Kohlenwasserstoffen) befreit. Um mechanisch bei der Entwicklung des Gases übergerissene Säure oder Zinksalzlösung daraus zu entfernen, genügt es, das Gas durch Wasser oder Kalkmilch hindurchzuleiten; aber dann ist es noch ebenso, wie das direct aus dem Entwicklungsgefässe ausströmende Wasserstoffgas mit Wasserdampf beladen, es ist feucht. Zum Trocknen leitet man es langsam durch wasserabsorbirende Stoffe, durch concentrirte Schwefelsäure, durch U-förmig gebogene Röhren, die mit erbsengrossen Stücken Calciumchlorid, oder mit Bimsteinstücken gefüllt sind, welche mit concentrirter Schwefelsäure getränkt waren. Ausserordentlich trocknend wirken auf das Wasserstoffgas Bimsteinstückchen, die mit Kupfersulfatlösung getränkt und hinterher erhitzt worden sind; das darnach an ihnen befindliche wasserfreie Kupfersulfat absorbirt begierig Wasser aus dem darüber fortgeleiteten Wasserstoffgase.

Wasserstoff ist ein farbloses, geruch- und geschmackloses Gas von 0·06926 spec. Gew. bei 0° und 760 mm Barometerstand (Luft = 1 gesetzt); es ist der leichteste Körper, bei 0° = 14·43 leichter als Luft, 11160 mal leichter als Wasser, 151700 mal leichter als Quecksilber; sein geringes Volumgewicht erregte die Idee der Existenz der Imponderabilien. Es lässt sich zu einer Flüssigkeit condensiren. Als Cailletet in Paris am 31. December 1877 Wasserstoffgas durch einen Druck von 280 Atmosphären comprimirte und dann es sich rasch ausdehnen liess, zeigte es sich als feiner Nebel; als aber Pictet in Genf am 9. Januar 1878 es in einer schmiedeeisernen Flasche bei — 140° einem Druck von 650 Atmosphären aussetzte, wurde beim Oeffnen des Hahns dieser Flasche mit Heftigkeit, mit pfeifendem Ton ein stahlblauer, opaker Strahl von flüssigem Wasserstoff herausgetrieben, und zwar mit solchen Unterbrechungen, dass man die Existenz eines festen Wasserstoffs in der Ausströmungsröhre annehmen musste.

Wasserstoffgas unterhält das Athmen nicht, kann aber mit

Luft gemengt ohne Nachtheil eingeathmet werden, erhöht nur die Stimme; es ist ein schlechter Wärmeleiter, leitet die Wärme aber doch 7 mal besser als Luft, ist brennbar, verbrennt angezündet zu Wasser, kann aber die Verbrennung anderer Körper nicht unterhalten; doch erlischt die Wasserstoffgasflamme selbst nicht, weil die beim Verbrennen des Gases entwickelte Hitze das nachströmende Gas stets auf seiner Verbrennungstemperatur erhält, es gleichsam fortwährend entzündet. Das Wasserstoffgas hat die grösseste Verbrennungswärme, erzeugt daher die höchsten Wärmegrade; beim Verbrennen in der Luft besitzt die Wasserstoffgasflamme nach Bunsen eine Temperatur von 3259°, im Chlor von 3532°, im Sauerstoff von 8061°, nach Hofmann in der Luft etwa 2600°, im Sauerstoff 6800°. Doch leuchtet eine Wasserstoffgasflamme nicht, weil das Verbrennungsprodukt, Wasser, nicht fest ist, mithin nicht glühend werden kann, sie leuchtet aber beim Hineinhalten einer feinen Platindrahtspirale, weil diese weissglühend wird und dann leuchtet. Die Wasserstoffgasflamme ist ungefärbt, allein nach Barret färben schon Spuren von Kohlendioxyd sie blasslilla, und sie zeigt einen tiefblauen Ring, wenn sie mit Spuren von Schwefel, Metallsulfiden, Schwefelsäure und manchen Sulfaten zusammentrifft.

Von der Eigenschaft des fein vertheilten Platins, des Platinmohrs und Platinschwamms, Wasserstoff zu entzünden, hat Döbereiner in seiner Zündlampe 1823 Anwendung gemacht.

Beim Hindurchschlagen des elektrischen Funkens durch Wasserstoff zeigen sich in seinem Spectrum drei glänzende Linien, von denen eine rothe mit der Linie *C*, eine blaue mit der Linie *F*, die dritte mit einer secundären Linie zwischen *F* und *G* des Sonnenspectrums coincidiren (S. Spectraltafel Nr. 12).

Ein Gemenge von Wasserstoff und atmosphärischer Luft verbrennt beim Entzünden plötzlich zu Wasserdampf, dessen Volumen bei der hohen Verbrennungstemperatur sich ungemein vergrössert und die Luft verdrängt; nach seiner Verdichtung aber tritt Luft wieder an seine Stelle, und eine dadurch herbeigeführte Erschütterung macht sich durch eine mit starkem Knall verbundene Explosion bemerkbar. Diese ist am heftigsten, wenn 2 Vol. Wasserstoff genau mit den zu ihrer Verbrennung nöthigen 5 Vol. Luft gemengt entzündet werden. Man muss daher vor dem Entzünden des Wasserstoffgases, welches aus dem Entwicklungsgefässe tritt, darauf sehen, dass alle Luft aus demselben entfernt ist, darf das ausströmende Gas nicht zu früh entzünden, weil sonst eine Explosion mit Zertrümmerung des Entwicklungsgefässes erfolgen kann. Fresenius schaltet zur Vermeidung solcher Explosion am Ausgangsende des Entwicklungsgefässes ein kleines Röhrchen ein, welches zwischen Baumwolle eingesetzte Scheibchen Drahtnetz enthält.

Viele Körper absorbiren Wasserstoff, je nach Druck und Temperatur in verschiedener Menge: 100 Vol. Wasser nehmen bei 0 bis 24° etwa 1·9 Vol. auf, Kohle absorbirt bis 4·5 Vol., jedoch wenn mit Sauerstoff gemengt erst nach diesem. Andere Körper werden durch Wasserstoff zersetzt, er reducirt sie, indem er sich mit einem ihrer Bestandtheile verbindet; vorzüglich wirkt er so bei erhöhter Temperatur, erhitztes Eisenoxyd wird durch ihn in Eisen unter Bildung von Wasser verwandelt; im Entstehungsmomente bildet er aus schwefliger Säure Wasserstoffsulfid und Wasser, aus Eisenoxydsalzlösungen Eisenoxydulsalzlösungen und freie Säure, aus Platin- und Palladiumsalzlösungen scheidet er nach mehrstündigem Einwirken, aus Silberlösung nur bei einem Gehalt an Arsen- oder Siliciumwasserstoff Metalle aus, Goldlösungen reducirt dagegen Wasserstoff auch in statu nascendi nicht. Er verbindet sich mit Sauerstoff zu Wasser beim Hindurchschlagen eines elektrischen Funkens durch das Gasgemenge, vereinigt sich mit Chlor im Sonnenlicht zu Wasserstoffchlorid unter Explosion, mit Brom beim Erhitzen zu Wasserstoffbromid.

Die reducirende Wirkung des Wasserstoffs ist je nach seiner Darstellung verschieden: Nach Osann reducirt Wasserstoff am stärksten, wenn er aus schwefelsäurehaltigem Wasser elektrolytisch gewonnen ist; Osann nennt diesen Wasserstoff activen Wasserstoff, Ozonwasserstoff. Wenn nach Löw 1 bis 2 Proc. Zink enthaltendes Quecksilber mit einem gleichen Volumen 10procentiger wässriger Platinchloridlösung bei guter Abkühlung zusammen kommt, so entsteht unter Wasserzersetzung neben Zinkhydroxyd butterweiches, metallglänzendes Hydrogeniumamalgam; dieses zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei erhöhter rascher mit Wasser, verdünnten Säuren oder Alkalien, und das dabei frei werdende Wasserstoffgas reducirt besonders leicht Eisenchlorid, Kaliumferricyanid und Kaliumpermanganat in ihren Lösungen. Daraus schliesst Löw, dass Wasserstoff in statu nascendi ebenso wenig wie gewöhnlicher freier Wasserstoff, mit diesem aus Hydrogeniumamalgam sich abscheidenden identisch ist, dass nascirender Wasserstoff ein Atom $= H$, gewöhnlicher Wasserstoff ein Molekül $= H_2$, der vom Hydrogeniumamalgam erhaltene ein Atom und ein Molekül $= H.H_2$ sei. Auch unter dem Einfluss dunkler elektrischer Entladungen nimmt der Wasserstoff nach Chabrier active Eigenschaften an, reducirt Silberoxyd zu Silber und bildet mit diesem eine wenig beständige Verbindung.

Zu erkennen ist Wasserstoff an seinem geringen specifischen Gewicht, seiner Brennbarkeit beim Entzünden, an der Bildung von Wasser bei seinem Verbrennen in Luft oder Sauerstoff, oder am Entzünden beim Zusammentreffen mit diesen in Gegenwart von fein vertheiltem Platin, Platinschwamm.

Ist Wasserstoff mit Sauerstoff gemengt in einem Eudiometer, einer vertical stehenden calibrirten, oben geschlossenen, unten offenen, aber mit Quecksilber abgesperrten Glasröhre aufgesammelt, in deren geschlossenem Ende zwei Platindrähte so eingeschmolzen sind, dass sie in der Glasröhre sich nicht berühren, sondern nur nahe mit ihren Enden zusammenstehen, und wird das hervorragende Ende des einen Platindrahts mit dem Knopf einer geladenen Leydener Flasche berührt, während das des anderen in die Hand genommen ist, so schlägt zwischen den Enden beider Platindrähte innerhalb des Eudiometers ein elektrischer Funken durch das Gasgemenge, und veranlasst die Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff zu Wasser. Das Quecksilber steigt darnach in der Glasröhre hinauf; $^2/_3$ des verschwundenen Gasvolumens, berechnet auf 0° und 760 mm Barometerstand unter Berücksichtigung der Tension des Wasserdampfs bei der herrschenden Temperatur*) waren Wasserstoff, die sich mit

---

*) Tension des Wasserdampfs in Millimetern m, bei der Temperatur t^0 nach Regnault:

t^0	m	t^0	m	t^0	m	t^0	m
— 0	4·600	9	8·574	18	15·357	27	26·505
1	4·940	10	9·165	19	16·346	28	28·101
2	5·302	11	9·792	20	17·391	29	29·782
3	5·687	12	10·457	21	18·495	30	31·548
4	6·097	13	11·162	22	19·659	31	33·405
5	6·534	14	11·908	23	20·888	32	35·359
6	6·998	15	12·699	24	22·184	33	37·410
7	7·492	16	13·536	25	23·550	34	39·565
8	8·017	17	14·421	26	24·988	35	41·827

$^1/_3$ Volumen Sauerstoff zu Wasser vereinigt haben. 100 cbcm Wasserstoff wiegen aber bei 0° und 760 mm Barometerstand 0·00896 g.

In Verbindungen bestimmt man Wasserstoff, indem man sie mit leicht reducirbaren Metalloxyden, z. B. Kupferoxyd, in einer Glasröhre gemengt glühet, und das sich dabei bildende Wasser in eine vorher gewogene, mit Calciumchlorid gefüllte Glasröhre leitet. Das Mehrgewicht derselben giebt die Menge des aufgenommenen Wassers, von der 100 Th. = 11·1 Th. Wasserstoff entsprechen (S. Elementaranalyse).

Das Wasserstoffgas kann verunreinigt sein: Mit Wasserdampf, dann wird ein mit Calciumchlorid gefülltes Glasrohr beim Hindurchleiten des Gases sein Gewicht vermehren; mit Wasserstoffchlorid, dann fällt das Gas aus Silberlösung weisses, flockiges, am Licht sich schwärzendes Silberchlorid; mit Wasserstoffsulfid, dann bräunt es mit Bleisalzlösung getränktes Papier, und färbt eine schwach alkalisch gemachte Lösung von Nitroprussidnatrium violett; mit Wasserstoffarsenid, dann brennt es entzündet mit bläulicher Flamme, und es scheiden sich auf einer den inneren Theil der Flamme berührenden Porcellanschale braune Arsenflecke aus; auch fällt es dann aus Silberlösung metallisches Silber, während Silberarsenit gelöst wird und bei genauem Neutralisiren der Lösung mit Ammoniak als gelber Niederschlag ausscheidet; mit Kohlenwasserstoffen, dann wird das Gas meistens riechen und über glühendes Kupferoxyd geleitet neben Wasser Kohlendioxydgas bilden, welches letztere eine weisse Trübung in Kalkwasser verursacht.

Graham's Hydrogenium. Der beschriebene Wasserstoff ist nach Graham der Dampf eines äusserst flüchtigen Metalls, des Hydrogeniums. Graham fand 1867—68, dass einige Metalle, wie Platin, Palladium, Eisen, Wasserstoffgas aufnehmen, wenn sie rothglühend darin erkalten, oder bei niederer Temperatur mit ihm im Entwicklungszustande zusammentreffen, dass sie bei gewöhnlicher Temperatur es beliebig lange behalten, erst beim Erhitzen wieder verlieren. Nach seiner Ansicht war der Wasserstoff flüssig in die Poren der Metalle eingedrungen, sie waren mit Wasserstoff legirt. Graham stellte solche Legirungen namentlich mit Palladium dar, indem er verdünnte Schwefelsäure gleichzeitig auf Zink und Palladium einwirken liess, oder angesäuertes Wasser mittelst des galvanischen Stromes von einer

Batterie zerlegte, deren — Pol eine Palladiumplatte oder ein Palladiumdraht war. In beiden Fällen absorbirte das Palladium Wasserstoff, in letzterem bis 936 Volume, und dehnte sich dabei beträchtlich aus.

Bei gewöhnlicher Temperatur entweicht der Wasserstoff selbst im leeren Raum nicht aus der Legirung, wohl aber bei ihrem Erhitzen auf 100° und darüber, ferner wenn die negative, mit Wasserstoff legirte Palladiumelektrode zur positiven Elektrode in der Batterie umgewechselt wird, dann in angesäuertem Wasser an ihrer Oberfläche Sauerstoff entwickelt. Beim Austreiben des Wasserstoffs aus der Legirung findet eine Zusammenziehung des Metalls in seiner Längsrichtung statt, nicht nur auf seine ursprüngliche Länge, sondern es verkürzt sich gewöhnlich um etwas mehr, als es sich vorher verlängerte. Und diese Verkürzung ist eine dauernde; sie wiederholt sich bei abermaligem Legiren des Palladiums mit Wasserstoff und Austreiben des letzteren. Aber da hierbei das specifische Gewicht des Palladiums nicht zu, sondern sogar etwas abnimmt, so zieht es sich also nur nach der Längsrichtung zusammen, und die Verkürzung desselben beruht möglicher Weise auf einer bei seinem Ausdehnen stattgefundenen ungleichen Spannung der Metalltheilchen, auf dem Richten derselben beim Entweichen des Wasserstoffs, wobei sich das Metall in der Länge zusammenzieht, nach anderen Richtungen hin aber ausdehnt.

Mit Wasserstoff legirtes Palladium, nach Troost und Hautefeuille wahrscheinlich eine chemische Verbindung von der Formel Pd_2H, ist etwas weniger zähe, weniger leitfähig für Elektricität und Wärme, dagegen stärker magnetisch als reines Palladium; ein mit Wasserstoff legirter Palladiumdraht brennt stark leuchtend, wenn er mit Magnesiumpulver gerieben in einer Flamme glühet; ist er nach R. Böttger unter luftfreiem Wasser aufbewahrt, wird er nach dem Herausnehmen sogleich mit weichem Fliesspapier abgetrocknet und mit etwas Schiessbaumwolle umwickelt, so wird er unter blitzschnell erfolgender Aufnahme von atmosphärischem Sauerstoff in wenigen Secunden ins heftigste Glühen kommen, und unter Explosion der Schiessbaumwolle noch 5 bis 10 Secunden fortglühen. Wasserstoffpalladium scheidet aus Quecksilberchloridlösungen Quecksilber aus, was weder Palladium noch Wasserstoff für sich thun; der Wasserstoff der Palladiumlegirung vereinigt sich auch leicht mit Chlor und Jod schon im Dunkeln und besitzt ein bedeutendes Desoxydationsvermögen.

Aus den Eigenschaften des Wasserstoffpalladiums schloss Graham, dass der Wasserstoff in dieser Legirung, das Hydrogenium, nicht flüssig, sondern fest, weiss, metallisch, magnetisch sei, ein specifisches Gewicht von 0·733 (nach James Dewar 0·62 bis 0·7, nach Troost und Hautefeuille 0·62 bis 0·63), einen gewissen Grad von Zähigkeit besitze, die Elektricität sogar erheblich leite; er hielt es für activen Wasserstoff.

Elektronegative Elemente, Nichtmetalle.

Chlor. Chlorum.

Cl 35·5.

Das gasförmige, jedoch auch flüssig zu erhaltende Element Chlor ist 1774 von Scheele bei der Einwirkung von Salzsäure auf Braunstein erhalten worden. Nach damaliger Ansicht über den Verbrennungsprocess sollte jeder Körper bei seiner Verbrennung einen in ihm angenommenen, hypothetischen Stoff, das Phlogiston, abgeben und um so leichter verbrennen, je reicher er daran war. Der unverbrennliche, daher phlogistonarme Braunstein entzog nun nach Scheele's Ansicht der mit ihm zusammengebrachten Salzsäure Phlogiston, das auftretende Gas war also phlogistonarme, dephlogistisirte Salzsäure, Acidum muriaticum dephlogisticatum. Nach dem Sturz der Phlogistontheorie und der Begründung der noch gültigen Ansicht, dass ein Körper beim Verbrennen Nichts abgiebt, sondern in der Regel Sauerstoff aufnimmt, musste auch die Bildung jenes Gases anders aufgefasst werden. Braunstein entwickelte in Glühhitze Sauerstoffgas; geglühter Braunstein gab mit Salzsäure zusammengebracht weniger von dem neuen Gase als ungeglühter; Berthollet meinte daher, dass Braunstein der darauf einwirkenden Salzsäure Sauerstoff abgebe. Man hielt damals Sauerstoff für einen Bestandtheil jeder Säure, sah Salzsäure für das Oxyd eines hypothetischen Radikales, des Muriums, an; Salzsäure sollte nun durch den Sauerstoff des Braunsteins in Muriumsuperoxyd, das neue Gas, verwandelt werden, man nannte es oxydirte Salzsäure, Acidum oxymuriaticum. Als aber Gay-Lussac und Thénard 1809 nachwiesen, dass glühende Kohlen dem Gase keinen Sauerstoff entziehen konnten, als Davy es durch einen starken galvanischen Strom nicht verändern konnte, da waren die ersteren Chemiker geneigt, das sauerstofffreie Gas als unzerlegbar anzusehen; Davy aber erklärte es 1810 bestimmt für ein Element, und nannte es nach seiner Farbe (χλωρός, gelblichgrün) Chlorine; von Ampère wurde der Name in Chlore umgewandelt.

In der Natur ist Chlor sehr verbreitet, kommt aber seiner grossen Verwandtschaft zu anderen Elementen wegen nie frei, nur in Verbindungen vor. Mit Natrium verbunden bildet es Steinsalz, Meersalz, Kochsalz; seine Verbindungen mit Kalium, Magnesium, Calcium kommen in vielen Salzlagern, Salzsoolen, im Meer- und vielem Quellwasser vor, Pflanzen und Thiere enthalten Alkalichloride; mit Wasserstoff verbunden findet es sich als Salzsäure unter den Eruptionsgasen einiger Vulkane, sowie in einigen Flüssen und Seen.

Natürlich vorkommende Chlorverbindungen geben ihr Chlor beim Erhitzen nicht ab, wohl aber verlieren es dabei einige künstlich darzustellende Metallchloride: Mit 0·5 Th. Sand gemengtes Kupferchlorid wird bei 250 bis 300° in Kupferchlorür und Chlor zersetzt (Vogel, Laurens), Platin- und Goldchlorid werden unter Chlorentwicklung bei 150° Chlorüre, bei höherer Temperatur Metalle. Aus vielen Chlorverbindungen, wie Salzsäure, geschmolzenen Alkalichloriden, Magnesiumchlorid u. a. scheidet es sich auch beim Einwirken des galvanischen Stromes am + Pol aus (S. 187).

Die Mehrzahl der Chlormetalle entwickelt Chlor bei der Einwirkung oxydirender Substanzen; ihr Metall wird oxydirt, und sie geben entweder gleich alles Chlor ab, oder es verbindet sich das frei werdende Chlor erst mit einem Element der oxydirenden Substanz, und diese Verbindung zersetzt sich dann weiter unter Abgabe von Chlor. Salzsäure und Kochsalz dienen fast ausschliesslich zur Gewinnung des Chlors.

Kommt Salzsäure mit Braunstein (Mangansuperoxyd) zusammen, so entstehen Wasser und Manganchlorid, letzteres zerlegt sich aber bald weiter in Manganchlorür und Chlor:

$$4\,HCl + MnO_2 = 2\,H_2O + \underbrace{MnCl_4}_{MnCl_2 + Cl_2}$$

Wird eine Mischung von 16 Th. Salzsäure von 1·164 spec. Gew. (= 33 Proc. Wasserstoffchlorid) und 3 Th. Kaliumbichromat erwärmt, so entstehen Chromchlorid, Kaliumchlorid, Wasser und Chlor:

$$\underbrace{14\,HCl}_{\substack{511\\(5{\cdot}2)}} + \underbrace{K_2Cr_2O_7}_{\substack{295{\cdot}6\\(3)}} = \mathrm{Cr}Cl_6 + 2\,KCl + 7\,H_2O + \underbrace{3\,Cl_2}_{\substack{213\\(2{\cdot}1)}}$$

(15·6 Th. 33 procentige Salzsäure.)

Werden 10 Th. Salzsäure von 1·124 spec. Gew. (= 25 Proc. Wasserstoffchlorid) mit 1 Th. Kaliumchlorat zusammen erwärmt, so bilden sich Kaliumchlorid, Wasser und Chlor:

$$\underbrace{6\,HCl}_{\substack{219\\(179)}} + \underbrace{KClO_3}_{\substack{122{\cdot}7\\(1)}} = KCl + 3\,H_2O + \underbrace{3\,Cl_2}_{\substack{213\\(1{\cdot}73)}}$$

(7·1 Th. 25 procentige Salzsäure.)

Da trotz des angewandten Ueberschusses von Salzsäure hierbei nicht zu vermeiden ist, dass das entwickelte Chlor mit Sauerstoffverbindungen des Chlors gemengt auftritt, so ist diese von Hager empfohlene Methode wenigstens für Darstellung von reinem Chlor nicht zu empfehlen:

$$3\,HCl + 2\,KClO_3 = 2\,KCl + \underset{\text{Chlorige Säure.}}{3\,HClO_2}$$

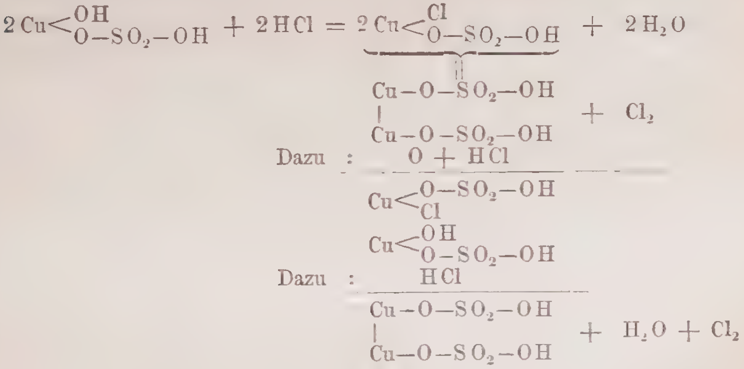
$$3\,HCl + KClO_3 = KCl + \underset{\text{Unterchlorige Säure.}}{3\,HClO}$$

Wird ein Gemisch von Chlorwasserstoffgas mit Sauerstoff oder Luft hinreichend erhitzt, so entsteht Wasser und es wird etwas Chlor frei, dessen Menge sich vermehrt, wenn das heisse Gasgemenge über heisse poröse Substanzen streicht. Nach Deacon wird sogar das Chlorwasserstoffgas ganz durch Sauerstoff zerlegt und alles Chlor desselben erhalten, wenn man die heissen Gase zusammen über Substanzen leitet, welche die Reaction zwischen den Gasen vermitteln. Solche Substanzen sind namentlich Kupfersulfat, auch andere Kupfersalze, die meisten Blei-, Eisen- und Manganverbindungen. Gewöhnlich leitet man das auf 370 bis 400° erhitzte Gasgemisch durch Röhren, welche mit gesättigter Kupfersulfatlösung getränkte, darnach wieder getrocknete Ziegelsteinstücke enthalten; 4 Vol. Chlorwasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff geben 2 Vol. Wasserdampf und 2 Vol. Chlor. Nach Odling wird bei dieser Bildung von Chlor abwechselnd Kupferchlorid gebildet und unter Chlorentwicklung wieder zersetzt:

$$\begin{array}{lcccccc} CuSO_4 & + & 2HCl & = & H_2SO_4 & + & CuCl_2 \\ & & & & \text{Dazu:} & & O \\ \cline{5-7} & & & & & CuO + Cl_2 & \\ CuO & + & 2HCl & = & CuCl_2 & + & H_2O \end{array}$$

u. s. w.

Nach Wislicenus, welcher Kupfersulfat als $CuSO_4, H_2O$ auffasst, wird dieses zuerst durch Salzsäure in Wasser und Chlorkupfersulfat zersetzt; dieses letztere giebt beim Erhitzen Chlor ab und es hinterbleibt ein Kupfersulfat, das durch Aufnahme von Sauerstoff und Chlorwasserstoff sich wieder in Chlorkupfersulfat verwandelt; dieses zerfällt dann bei Zutritt von vieler Salzsäure in Wasser, Chlor und in jenes erste Kupfersulfat, das durch Aufnahme von Sauerstoff und Chlorwasserstoff wieder Chlorkupfersulfat wird:



$$2Cu{<}\begin{smallmatrix}OH\\ O-SO_2-OH\end{smallmatrix} + 2HCl = \underbrace{2Cu{<}\begin{smallmatrix}Cl\\ O-SO_2-OH\end{smallmatrix}}_{\parallel} + 2H_2O$$

$$\begin{array}{rll} & \begin{array}{l} Cu-O-SO_2-OH \\ | \\ Cu-O-SO_2-OH \end{array} & + Cl_2 \\ \text{Dazu:} & O + HCl & \\ \hline & Cu{<}\begin{smallmatrix}O-SO_2-OH\\ Cl\end{smallmatrix} & \\ & Cu{<}\begin{smallmatrix}OH\\ O-SO_2-OH\end{smallmatrix} & \\ \text{Dazu:} & HCl & \\ \hline & \begin{array}{l} Cu-O-SO_2-OH \\ | \\ Cu-O-SO_2-OH \end{array} & + H_2O + Cl_2 \end{array}$$

u. s. w.

Die Zersetzung des Chlorwasserstoffs durch den Sauerstoff der Luft erfolgt auch, wenn das Gasgemenge über ein erhitztes Gemenge von Alkalichloriden und Borsäure oder Kieselsäure geleitet wird. Durch den Sauerstoff werden Alkalioxyde und Chlor gebildet; erstere vereinigen sich mit den Säuren zu Salzen; allein diese letzteren werden wieder durch Chlorwasserstoff in Alkalichloride und freie Säuren zersetzt, so dass die

Chlorentwicklung wieder fortgehen kann (Delalande und Prudhomme).

Aus Kochsalz lässt sich alles Chlor gewinnen, wenn es mit Schwefelsäure und einer oxydirend wirkenden Substanz, gewöhnlich Braunstein, zusammengebracht wird. Schwefelsäure verwandelt das Kochsalz in Natriumsulfat unter Bildung von Chlorwasserstoff, den Braunstein in Manganoxydulsulfat unter Bildung von Sauerstoff, dieser vereinigt sich mit dem Wasserstoff des Chlorwasserstoffs zu Wasser und Chlor wird frei:

$$2\,NaCl + 2\,H_2SO_4 + MnO_2 = Na_2SO_4 + MnSO_4 + 2\,H_2O + Cl_2$$

Für pharmaceutische Zwecke wird Chlor aus Salzsäure mit Braunstein, oder aus Kochsalz mit Braunstein und Schwefelsäure dargestellt.

Man füllt einen Glaskolben bis oben in seinen Hals mit nussgrossen Stücken Braunsteins, giesst soviel concentrirte Salzsäure dazu, dass sie den Kolben nur halb erfüllt, verschliesst ihn dann mit einem Kork, in dem ein zweischenklig gebogenes Glasrohr steckt und lässt dessen längeres Ende entweder in ein offenes Gefäss bis auf den Boden treten, oder in eine mit concentrirter Schwefelsäure halb gefüllte, zweihalsige Flasche in die Säure tauchen. Nun erwärmt man den Glaskolben erst gelinde, dann stärker, es entwickelt sich Chlorgas und dieses verdrängt entweder die im offenen Gefässe enthaltene specifisch leichtere Luft, oder es tritt durch die Schwefelsäure der zweihalsigen Flasche hindurch, giebt an diese beigemengten Wasserdampf ab, und wird so getrocknet durch ein im zweiten Hals der Flasche steckendes Glasrohr fortgeleitet. 1 Th. Mangansuperoxyd bedarf zur Zersetzung 1·68 Th. Chlorwasserstoff, oder 5·6 Th. 30procentige Salzsäure und liefert 0·82 Th. Chlor:

$$\underbrace{4\,HCl}_{\substack{146\\(1{\cdot}68)}} + \underbrace{MnO_2}_{\substack{87\\(1)}} = MnCl_2 = 2\,H_2O + \underbrace{Cl_2}_{\substack{71\\(0{\cdot}82)}}$$

Da aber der Braunstein des Handels nie reines Mangansuperoxyd ist, oft davon nur etwa 60—70 Procent, nicht selten auch Manganoxyd enthält, das mit Salzsäure weniger Chlor entwickelt ($MnO_3 + 6\,HCl = 2\,MnCl_2 + 3\,H_2O + Cl_2$), so lässt sich die mit einer gegebenen Menge Braunstein zu entwickelnde Chlormenge nur nach den Ergebnissen directer Versuche berechnen. Das in angegebener Weise dargestellte Chlorgas ist bei nicht zu starkem Erhitzen der Mischung frei von Chlorwasserstoffgas; denn wenn dieses sich auch entwickelte, so würde es beim Hindurchgehen durch die im oberen Theil des Glaskolbens befindlichen Braunsteinstücke gleich in Chlor verwandelt. So dargestelltes Chlor braucht daher nicht gewaschen zu werden, d. h. durch Wasser hindurch zu gehen, welches das Chlorwasserstoffgas aufnehmen würde; es muss nur, um trocken zu werden, durch Schwefelsäure geleitet werden. Die Gewinnung des Chlors in dieser Weise verlangt kein Abwägen der Materialien, kann zu jeder Zeit unterbrochen werden, und der noch nicht zersetzte Braunstein ist nach dem Abspülen mit Wasser wieder zur Chlorentwicklung zu gebrauchen.

Um aus einem Gemenge von Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure Chlor zu entwickeln, verwendet man Glaskolben oder Thongefässe. Jede Mischung dieser drei Substanzen entwickelt Chlor, aber je nach ihren Mengenverhältnissen mehr oder weniger leicht und rein. Nach der Gleichung S. 206 bilden sich neben Chlor Wasser, Manganoxydulsulfat und Natriumsulfat, ihre Bildung erfolgt erst beim Erwärmen der Mischung. Leichter und fast ohne Erwärmung aber wird sie erfolgen, wenn die Menge der verwendeten Schwefelsäure zur Bildung von Natriumhydrosulfat hinreicht und so viel Wasser zugesetzt wird, dass die entstehenden Salze gelöst werden und gelöst bleiben können. Nach der Gleichung

$$\underbrace{2\,NaCl}_{\substack{117\\(6)}} + \underbrace{3\,H_2SO_4}_{\substack{294\\(15)}} + \underbrace{MnO_2}_{\substack{87\\(4{\cdot}5)}} = 2\,NaHSO_4 + MnSO_2 + 2\,H_2O + \underbrace{Cl_4}_{\substack{71\\(3{\cdot}6)}}$$

müssen 4·5 Th. Braunstein, 6 Th. Natriumchlorid und 15 Th. Schwefelsäure beim Erwärmen 3·6 Th. Chlor entwickeln. Da der Braunstein des Handels aber gewöhnlich nur 60—70 Proc. Mangansuperoxyd enthält, so nimmt man besser

6 Th. Braunsteinpulver und
6 Th. Natriumchlorid,

übergiesst das Gemenge mit einem erkalteten Gemisch von

15 Th. Schwefelsäure und
8—10 Th. Wasser,

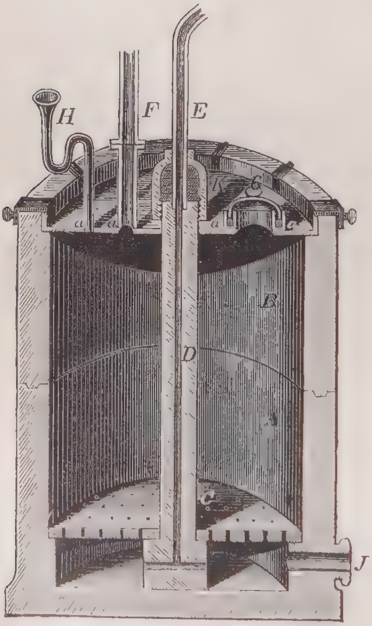
und erwärmt die Mischung erst dann, wenn die freiwillige Chlorentwicklung aufgehört hat. Auch eine Mischung von

2 Th. Braunstein,
3 Th. Kochsalz,
4 Th. Wasser,
5 Th. Schwefelsäure

entwickelt langsam Chlor; sie ist billiger als die vorige, da sie weniger Schwefelsäure enthält, muss aber von Anfang an erwärmt werden, um alles Chlor daraus zu gewinnen.

Die fabrikmässige Darstellung des Chlors im grössesten Maassstabe, hauptsächlich zur Bereitung von Chlorkalk, erfolgt meistens mit Braunstein aus der bei der Sodagewinnung als Nebenprodukt auftretenden Salzsäure, und zwar in Apparaten aus Blei oder kalkfreiem Sandstein. Letztere bestehen entweder aus zusammengefügten Sandsteinplatten, die einen viereckigen Kasten bilden, oder wie Fig. 107 zeigt, aus zwei auf einander stehenden, mit einem Kitt zusammen verbundenen Sandsteincylindern *A*, *B*. Innerhalb dieses mit einem Boden versehenen 2 m hohen und 1 m im Durchmesser haltenden Sandsteincylinders befindet sich etwa 15 cm über dem Boden eine durchlöcherte Sandsteinplatte *C*, und unter ihr mündet eine Sandsteinröhre *D*, durch die aus der Röhre *E* zugeführter Dampf unter die Platte tritt und durch ihre Oeffnungen in den Apparat gelangt. Auf den Sandsteincylinder ist ein bleierner Deckel aufgekittet, durch welchen die Dampfröhre *D* hindurchgeht; er ist ferner mit dem Rohr *F* zum Entweichen des Gases versehen, enthält eine weitere durch Wasserventil zu verschliessende Oeffnung *G*, und eine gebogene Trichterröhre *H*. Beim Gebrauch wird zuerst so viel Braunstein in Stücken durch die Oeffnung *G* auf den durchlöcherten Boden *C* geschüttet, dass er den Apparat

Fig. 107.



etwa zur Hälfte füllt, dann lässt man durch die Trichterröhre *H* Salzsäure zufliessen und nun durch die Röhre *D* Dampf eintreten, so dass die Mischung erst wenig, später stärker erhitzt wird und sogar schliesslich ins Sieden kommt. Das entwickelte Chlor entweicht durch die Röhre *F*, und sobald das nicht mehr stattfindet, wird die Lösung aus dem Apparat durch ein unterhalb des inneren Bodens befindliches Rohr *J* abgelassen und von Neuem Salzsäure auf den noch nicht zersetzten Braunstein im Apparat gegossen, bis er endlich verbraucht ist. In 12 Stunden lassen sich in solchem Apparat 500 bis 600 Kg Salzsäure zersetzen.

Die nach der Entwicklung des Chlors abgelassene Lösung von Manganchlorür, welche stets mehr oder weniger Salzsäure, Eisen-, Aluminium- und Calciumchlorid enthält, wird jetzt in den meisten Fabriken nach dem Verfahren von Weldon wieder zur Gewinnung von Mangansuperoxyd verwendet, dadurch der Verbrauch an Braunstein zur Chlorentwicklung bedeutend verringert. Die Manganlauge wird zunächst mit fein zertheilter Kreide unter Umrühren vermischt, um ihre freie Säure zu neutralisiren, zugleich ihr Eisen und Aluminium als Hydroxyde zu fällen. Nach der Klärung wird ihr in einem eisernen Cylinder durch ein Rohr Wasserdampf zugeleitet, durch andere Röhren Luft eingepresst, und ist sie auf 55 bis 75° erwärmt, so wird ihr möglichst rasch so viel Kalkmilch zugesetzt, bis in einer Probe der abfiltrirten Flüssigkeit kein Mangan mehr nachweisbar ist. Während fortwährenden Einleitens von Luft wird nun noch so viel Kalkmilch zugesetzt, dass im Ganzen 1·5 bis 1·6 Mol. CaO auf 1 At. Mn kommen. Der entstandene, anfangs weisse, später unter fortwährendem Einblasen von Luft allmälig schwarz werdende Schlamm wird dann in Klärgefässe gebracht; hier setzt er sich, wird von der überstehenden Lösung getrennt, enthält in 1 cbm etwa 70 Kg Mangansuperoxyd und kommt sogleich in die Chlorentwicklungsgefässe zur Salzsäure.

Durch die Kalkmilch wird erst Manganhydroxydul gefällt; dieses verwandelt sich mit mehr Calciumhydroxyd unter dem Einfluss des Sauerstoffs der eingeblasenen Luft und Abgabe von Wasser in ein unlösliches Calciummanganit, $CaMnO_3 = (O_2Ca)MnO$, oder bei reichlichem Luftzutritt in unlösliches saures Calciummanganit, $CaMnO_3, (OH)_2MnO$, die beide mit Salzsäure Chlor entwickeln:

$$MnCl_2 + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + Mn(OH)_2$$
$$Mn(OH)_2 + Ca(OH)_2 + O = 2H_2O + CaMnO_3$$
$$CaMnO_3 + 6HCl = CaCl_2 + MnCl_2 + 3H_2O + Cl_2$$

oder:

$$2Mn(OH)_2 + Ca(OH)_2 + O_2 = 2H_2O + CaMnO_3, (OH)_2MnO$$
$$CaMnO_3, (OH)_2MnO + 10HCl = 2MnCl_2 + CaCl_2 + 5H_2O + 2Cl_2$$

Nach Weldon ist auch Chlor aus Salzsäure billig zu entwickeln, wenn man sie auf ein Gemisch von 1 Mol. Mangansuperoxyd und 2 Mol. Magnesia einwirken lässt. Wird dann die entstehende Lösung von Mangan- und Magnesiumchlorür verdampft und der Rückstand unter Luftzutritt erhitzt, so entwickelt er reichlich Chlor, und das rückständige Gemenge von Mangansuperoxyd und Magnesia kann wieder mit Salzsäure Chlor entwickeln:

$$MnO_2 + 2MgO + 8HCl = MnCl_2 + 2MgCl_2 + 4H_2O + Cl_2$$
$$MnCl_2 + 2MgCl_2 + 2O_2 = MnO_2 + 2MgO + 3Cl_2$$

In Fabriken wird Chlor jetzt öfter nach Deacon's Verfahren aus Salzsäure dargestellt. Man lässt ein Gemenge von Chlorwasserstoffgas und viel Luft durch erhitzte eiserne Röhren in einen nahezu cubischen Thurm treten, dessen Höhlung mit Mauersteinen gitterförmig ausgesetzt und dessen Wandung mit Feuercanälen durchzogen ist, durch die er auf bestimmte Temperatur erhalten wird. Aus diesem gelangt das erhitzte Gasgemenge in einen gusseisernen Kasten mit mehreren in horizontaler Ebene geordneten Kammern, deren jede unten mit einem rostartigen Boden versehen ist. Diese sind mit Ziegelstücken oder Thonkugeln von 1·5 cm Durchmesser erfüllt, die in heisse Lösung von Kupfersulfat und Natriumsulfat getaucht, dann getrocknet waren; der Kasten ist mit einem Luftmantel umgeben, dieser mit Feuercanälen durchzogen. Aus diesem Zersetzungsofen, in dem die Temperatur auf 370 bis 400° erhalten werden muss, entweichen nun Chlor, Stickstoff, Wasserdampf, überschüssiger Sauerstoff und unveränderte Salzsäure; letztere wird durch Kühlung der Gase condensirt, Wasser dem Gasgemisch beim Hindurchleiten durch mit Calciumchlorid gefüllte Röhren entzogen, oder besser durch einen mit Coaks gefüllten Thurm, in dem Schwefelsäure herniederfliesst, und so kommt das Chlor dann nur mit Stickstoff und Sauerstoff gemengt zur Verwendung, namentlich bei der Chlorkalkfabrikation. (Process S. 204.)

Chlor ist bei gewöhnlicher Temperatur ein grüngelbes, eigenthümlich riechendes, nicht athembares Gas, das nicht zu entzünden ist, aber das Verbrennen einer Kerze oder eines Holzspans eine Zeit lang unterhält. Um sich vor dem Einathmen des die Respirationsorgane reizenden Gases zu schützen, bindet man einen mit Weingeist getränkten Schwamm vor Mund und Nase, und um die übelen Folgen des Chloreinathmens zu beseitigen, ist das Einathmen von Wasserdampf, Weingeistdampf, von mit Luft verdünntem Wasserstoffsulfidgas (Pleischel) und Anilindampf (Bolley) zu empfehlen. Das Chlor ist 35·5 mal schwerer als Wasserstoff, hat 2·4807 spec. Gew. bei 20°; es färbt eine Leuchtgas- oder Weingeistflamme grün, und im Spectrum eines durch Chlorgas hindurch gehenden Lichtstrahls zeigen sich viele unregelmässig gruppirte und verschieden starke Absorptionslinien im grünen, blauen und violetten Theil des Spectrums (Morren).

Chlorgas wird bei Abkühlung durch Druck flüssig, aber selbst bei — 90° nicht fest. Es verdichtet sich bei 0° und 6 Atmosphären Druck, oder nach Niemann bei 12·5° und 8·5 Atmosphären Druck zu einer leichtflüssigen, dunkelgelben Flüssigkeit von 1·33 specifischem Gewicht. Leicht ist diese aus festem Chlorhydrat (s. unten) zu erhalten; es wird bei niedriger Temperatur zwischen Papier abgepresst, in starke Glasröhren eingeschmolzen und darin auf etwa 40° erwärmt; es schmilzt, zersetzt sich in Wasser und darunter sich ansammelndes flüssiges Chlor.

Sehr viele organische Stoffe, unter anderen viele Farb-, Riech- und Ansteckungsstoffe werden durch Chlor zerstört, weil es entweder unter Zersetzung von Wasser Salzsäure bildet und der frei werdende Sauerstoff jene Stoffe oxydirt, oder weil es direct jenen Stoffen Wasserstoff entzieht und sie unter Salzsäurebildung verändert; es findet daher Verwendung als Bleich- und Desinfectionsmittel.

Zu erkennen ist Chlorgas an seinen physikalischen Eigenschaften, auch daran, dass es Pflanzenfarben bleicht, einen mit etwas kaliumjodidhaltigem Stärkmehlkleister getränkten Papierstreifen bläuet; im letzteren Falle macht das Chlor aus dem Kaliumjodid Jod frei und dieses bildet mit Stärkmehl blaues Jodstärkmehl. In Wasser, Salzsäure und anderen Flüssigkeiten ist freies Chlor auch daran zu erkennen, dass sie Goldblättchen lösen; Chlor verbindet sich nämlich direct mit Gold zu löslichem Goldchlorid.

Wasser absorbirt Chlor je nach der Temperatur in verschiedener Menge, bei 10° am reichlichsten, bei 100° gar nicht mehr. Es absorbirt nach Schönfeld 1 Volumen Wasser bei 760 mm Druck

bei 10° = 2·5852 Vol. Chlor
11 = 2·5413 „ „
12 = 2·4977 „ „
13 = 2·4543 „ „
14 = 2·4111 „ „
15 = 2·3681 „ „
16 = 2·3253 „ „
17 = 2·2828 „ „
18 = 2·2405 „ „
19 = 2·1984 „ „

bei 20° = 2·1565 Vol. Chlor
21 = 2·1148 „ „
22 = 2·0734 „ „
23 = 2·0322 „ „
24 = 1·9912 „ „
25 = 1·9504 „ „
30 = 1·7499 „ „
35 = 1·5550 „ „
40 = 1·3655 „ „

Eine wässrige Lösung von Chlor ist in Pharm. germ. aufgenommen als

Aqua chlorata (Aqua chlori, Liquor chlori, Aqua oxymuriatica). Zur Darstellung dieses viel gebrauchten Präparates wird das Chlor am einfachsten wie S. 206 angegeben durch Erwärmen eines mit Braunsteinstücken ganz, mit Salzsäure halb gefüllten Glaskolbens entwickelt und mittelst einer zweischenkligen Glasröhre in eine halb mit destillirtem Wasser angefüllte Flasche bis auf deren Boden geleitet. Sobald sich in derselben über dem Wasser grüngelbes Chlorgas zeigt, wird sie fortgenommen und gegen eine andere, auch halb mit Wasser angefüllte Flasche vertauscht, und während das weiter sich entwickelnde Chlor in das Wasser dieser zweiten Flasche eintritt, wird die erste verschlossen tüchtig geschüttelt, damit das freie Chlor vom Wasser aufgenommen wird. Nun wird sie wieder von Neuem mit dem Gasleitungsrohr des Glaskolbens in Verbindung gebracht, dafür die abgenommene zweite Flasche verschlossen geschüttelt, diese wieder mit der ersten vertauscht, und so fort, bis das Wasser beider Flaschen kein Chlor mehr aufzunehmen vermag. Um das Chlorwasser ganz frei von Salzsäure zu erhalten, ist es doch gut, wenn das entwickelte Chlor mit Wasser gewaschen, d. h. erst durch wenig Wasser hindurchgeleitet wird, ehe es in das zum Präparate bestimmte Wasser eintritt.

Früher wurde eine mit Wasser ganz gefüllte Flasche mit ihrer Oeffnung nach unten gerichtet in Wasser eingetaucht, in dieselbe von unten her durch ein gebogenes Glasrohr so lange Chlor geleitet, bis es etwa $^2/_3$ Vol. Wasser aus der Flasche verdrängt hatte und darauf das zurückgebliebene $^1/_3$ Vol. Wasser mit dem angesammelten Chlorgas in der verschlossenen Flasche tüchtig durchgeschüttelt, wobei das Wasser das Chlor absorbirte. Da aber Chlor gleich beim Eintritt in Wasser von diesem aufgenommen wird, dazu specifisch schwerer als Luft ist, so lässt sich das Chlorwasser in oben angegebener Weise bequemer darstellen. Gutes Chlorwasser wird auch erhalten, wenn das zur Chloraufnahme bestimmte Wasser mehrere mit einander durch Glasröhren verbundene dreihalsige Flaschen, sogenannte Woulff'sche Flaschen, zur Hälfte erfüllt, Fig. 108, das Chlor erst in das Wasser der ersten Flasche, nach dessen Sättigung in das der zweiten u. s. w. übergehen muss; oder wenn nach Liebig's Vorschlag das Chlor in Wasser geleitet wird, das den Bauch einer umgekehrt auf einem Ringe stehenden Retorte mit langem Hals ganz erfüllt, Fig. 109. Kann das Wasser das zuströmende Chlor nicht mehr absorbiren, so steigt letzteres in den Bauch der Re-

Fig. 108.

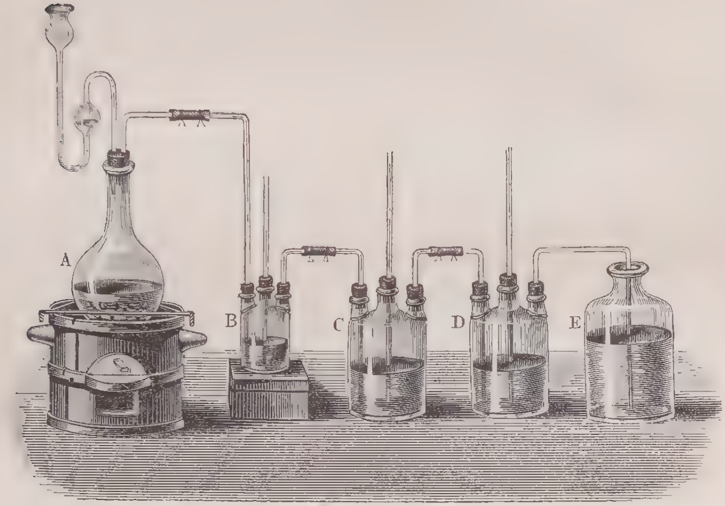
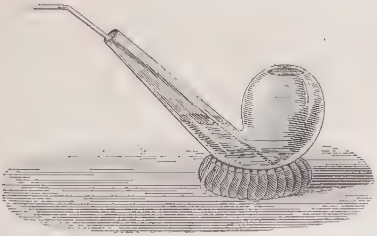


Fig. 109.



torte und treibt ersteres in ihrem Halse in die Höhe; beim Schütteln des Wassers mit dem Gase wird es anfangs noch aufgenommen, bei weiterem Einleiten von Chlor aber endlich nicht mehr, das Chlorwasser ist fertig.

Bei der Darstellung des Chlorwassers ist darauf zu achten, dass der Chlorentwicklungsapparat überall gut schliesst und das zur Chloraufnahme bestimmte Wasser etwa 10 bis 11° besitzt. Bei höherer Temperatur nimmt es weniger Chlor auf, bei niedriger, schon bei 5°, bildet sich festes, blassgelbes, durchscheinendes, die Gasleitungsröhre verstopfendes Chlorhydrat, dessen Zusammensetzung sich durch die Formel $Cl_2, 10\,H_2O$ ausdrücken lässt. Es ist dieses Chlorhydrat nur bei niedriger Temperatur haltbar, zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser und Chlorgas, bleibt aber in Röhren eingeschlossen noch bei 20° fest, zerfällt erst bei 38° in wässrige Chlorlösung und flüssiges Chlor.

Chlorwasser ist eine klare, gelblichgrüne, stark nach Chlor riechende, Lackmuspapier sofort bleichende Flüssigkeit. Es muss und soll auch nach der Pharmacopoe im Dunkeln, in kleinen, ganz vollen, mit Glasstöpseln verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden; denn im zerstreuten Lichte wird es langsam, im directen Sonnenlichte schnell farblos, weil sein Chlor sich mit dem Wasserstoff des Wassers zu Salzsäure verbindet, Sauerstoff frei wird. Vor Licht muss das Chlorwasser gleich nach seiner Darstellung geschützt werden, denn wenn die Zersetzung desselben im Lichte erst einmal begonnen hat, so geht sie hinterher auch im Dunkeln fort (Draper). Gut ist es, wenn das Chlorwasser auch in schwarzen Gläsern dispensirt wird, entweder für sich, oder mit Wasser, allenfalls mit schleimigen Decocten, wie Salepdecoct, gemischt. Andere Zusätze vegetabilischen Ursprungs sind zu vermeiden, da sie durch Chlor leicht unter Bildung von Salzsäure verändert werden, das Chlor also verbraucht wird. Auch darf Chlorwasser nicht gleichzeitig mit Quecksilberchlorür, oder bald nach demselben eingenommen werden, da sonst aus der Vereinigung beider auf den Organismus giftig wirkendes Quecksilberchlorid entstehen kann.

Zu prüfen ist Chlorwasser auf eine Verunreinigung mit Salzsäure und auf seinen Chlorgehalt. Salzsäure lässt sich im Chlorwasser nicht direct durch Röthung eines hineingesteckten Lackmuspapierstreifens nachweisen, denn dieser wird sogleich durch Chlor gebleicht. Wird aber das Chlorwasser erst mit Quecksilber geschüttelt, welches sich mit Chlor zu unlöslichem Quecksilberchlorür verbindet, die Salzsäure unverändert lässt, so wird die vom Quecksilberchlorür getrennte Flüssigkeit bei Anwesenheit von Salzsäure Lackmuspapier röthen, auch mit Silbernitrat weisses Silberchlorid abscheiden. Da Silbernitrat aus reinem Chlorwasser etwas Silberchlorid fällt, weil leicht etwas Chlor unter Wasserzersetzung einerseits unterchlorige Säure und Chlorsäure, andererseits Salzsäure bildet, so lässt sich Chlorwasser nicht direct mit Silbernitrat auf Salzsäure prüfen.

Die Bestimmung des Chlors im Chlorwasser wird am besten maassanalytisch nach folgenden Methoden ausgeführt:

Methode von Gay-Lussac (Penot): Beruht auf Umwandlung von Natriumarsenit in wässriger Lösung durch Chlor in Natriumarsenat. Es werden 4·95 g Arsentrioxyd nebst 20 bis 25 g krystallisirtem Natriumcarbonat mit Wasser zu 1 l gelöst, = $^1/_{10}$-Normallösung; 1 cbcm Lösung = 0·00495 g As_2O_3, = 0·00355 g Cl:

$$\underbrace{2\,Na_2HAsO_4}_{\substack{\underbrace{As_2O_3}_{198} \\ (49{\cdot}5)}} + \underbrace{2\,Cl_2}_{\substack{142 \\ (35{\cdot}5)}} + \underbrace{2\,Na_2CO_3}_{\substack{212 \\ (53)}} = 2\,Na_2HAsO_4 + 4\,NaCl + 2\,CO_2$$

50 g Chlorwasser werden in einem Glaskolben mit so viel aus einer Bürette fliessender Natriumarsenitlösung vermischt, bis ein Tropfen der Mischung mit einem dünnen Glasstab auf Kaliumjodidkleisterpapier gebracht dieses nicht mehr bläuet, in der Mischung also kein Chlor mehr enthalten ist, welches aus dem Kaliumjodid sogleich blaues Jodstärkmehl bildendes Jod frei machen würde. Sind z. B. 50 cbcm Natriumarsenitlösung bis dahin verbraucht, so entsprechen diese 50 × 0·00355 = 0·1775 g Chlor, und da diese in 50 g Chlorwasser waren, so enthält es 0·355 Proc. Chlor nach der Gleichung 50 : 100 = 0·1775 : 0·355.

Nach Mohr werden 50 g Chlorwasser zu einem Ueberschuss, z. B. zu 70 cbcm Natriumarsenitlösung, gegossen und zur Mischung nach Zusatz von wenig Stärkmehlkleister so lange titrirte Jodlösung aus einer Ausgussbürette zugesetzt, bis die blaue Farbe des entstehenden Jodstärkmehls nicht mehr verschwindet, also die durch das Chlor des Chlorwassers nicht oxydirte Natriumarsenitlösung durch Jod oxydirt worden ist:

$$\underbrace{2\,Na_2HAsO_3}_{\substack{\underbrace{As_2O_3}\\198\\(49{\cdot}5)}} + \underbrace{2\,J_2}_{\substack{508\\(127)}} + \underbrace{2\,Na_2CO_3}_{\substack{212\\(53)}} = 2\,Na_2HAsO_4 + 4\,NaJ + 2\,CO_2$$

Zur titrirten Jodlösung werden 12·7 g Jod nebst etwa 18 g Kaliumjodid mit Wasser zu 1 l gelöst, = $^1/_{10}$-Normallösung; 1 cbcm Lösung = 0·00355 g Cl. Sind z. B. 16 cbcm Jodlösung verbraucht, so sind 70—16 = 54 cbcm Natriumarsenitlösung durch Chlor oxydirt; sie entsprechen 54 × 0·00355 = 0·1917 g Chlor, und da diese in 50 g Chlorwasser waren, so enthält es 0·3834 Proc. Chlor nach der Gleichung 50 : 100 = 0·1917 : 0·3834.

Methode von Graham (Otto). Beruht auf Umwandlung von Eisenoxydulsulfat oder Eisenoxydulammoniumsulfat in wässriger Lösung durch Chlor in Eisenoxydsulfat; es ist hierzu das lange unverändert bleibende Eisenoxydulammoniumsulfat geeigneter, als das leicht sich an der Luft oxydirende Eisenoxydulsulfat.

Es werden 27·8 g frisch bereitetes, zerriebenes und zwischen Fliesspapier abgepresstes Eisenoxydulsulfat, oder 39·2 g krystallisirtes Eisenoxydulammoniumsulfat mit Wasser zu 1 l gelöst, = $^1/_{10}$-Normallösung; 1 cbcm Lösung = 0·0278 g Eisenoxydulsulfat, = 0·0392 g Eisenoxydulammoniumsulfat, = 0·00355 g Cl:

$$\underbrace{6\,FeSO_4,\ 7\,H_2O}_{\substack{1668\\(278)}} + \underbrace{3\,Cl_2}_{\substack{213\\(35{\cdot}5)}} = 2\,Fe(SO_4)_3 + FeCl_6 + 42\,H_2O$$

oder:

$$\underbrace{6\,[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2,\ 6\,H_2O]}_{\substack{2352\\(392)}} + \underbrace{3\,Cl_2}_{\substack{213\\(35{\cdot}5)}} = 2\,Fe(SO_4)_3 + FeCl_6 + 6\,(NH_4)_2SO_4 + 36\,H_2O$$

25 g Chlorwasser werden zu einem Ueberschuss, z. B. zu 30 cbcm Eisensalzlösung in einen gut zu verschliessenden Glaskolben gegossen, darauf etwas Natronlauge hinzugefügt, die Mischung tüchtig geschüttelt, sogleich überschüssige Schwefelsäure und 600 bis 900 cbcm Wasser hinzugesetzt. Nun wird aus einer Ausgussbürette so lange titrirte Kaliumpermanganatlösung (Chamäleonlösung) zugetröpfelt, bis die Mischung bleibend roth gefärbt wird, also das durch Chlor nicht oxydirte Eisensalz durch Kaliumpermanganatlösung oxydirt worden ist:

$$\underbrace{10\,(FeSO_4,\ 7\,H_2O)}_{\substack{2780\\(278)}} + \underbrace{2\,KMnO_4}_{\substack{316{\cdot}5\\(31{\cdot}65)}} + 8\,H_2SO_4 = 5\,Fe(SO_4)_3 + 2\,MnSO_4 + 2\,K_2SO_4 + 78\,H_2O$$

oder:

$$\underbrace{10\,[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2, 6\,H_2O]}_{\substack{3920\\(392)}} + \underbrace{2KMnO_4}_{\substack{316{\cdot}5\\(31{\cdot}65)}} + 8\,H_2SO_4 = 5\,Fe(SO_4)_3 + \begin{cases} 10(NH_4)_2SO_4 \\ 2\,MnSO_4 \\ K_2SO_4 \\ 68\,H_2O \end{cases}$$

Zur titrirten Chamäleonlösung werden 3·165 g Kaliumpermanganat mit Wasser zu 1 l gelöst, = $^1/_{10}$-Normallösung; 1 cbcm Lösung = 0·003165 g $KMnO_4$, = 0·0278 g $FeSO_4$, 7 H_2O, = 0·0392 g $Fe\ (NH_4)_2\ (SO_4)_2$, 6 H_2O, = 0·00355 g Cl. Sind z. B. 7·5 cbcm Chamäleonlösung verbraucht, so sind 30 — 7·5 = 22·5 cbcm Eisensalzlösung durch Chlor oxydirt; sie entsprechen 22·5 × 0·00355 = 0·079875 g Cl, und da diese in 25 g Chlorwasser waren, so enthält es 0·3195 Proc. Clor, nach der Gleichung 25 : 100 = 0·079875 : 0·3195.

Die Pharm. germanica verlangt, dass 3 g Eisenoxydulsulfat durch 100 g Chlorwasser vollständig oxydirt werden; es muss also die Lösung dieses Salzes im Chlorwasser mit einem Tropfen Chamäleonlösung vermischt sich bleibend roth färben. 278 g Eisensalz brauchen zur Oxydation nach den oben gegebenen Gleichungen 35·5 g Chlor, also 3 g Eisenoxydulsulfat 0·384 g Chlor, und diese Menge soll in 100 g Chlorwasser mindestens enthalten sein. Anstatt der 3 g Eisenoxydulsulfat lassen sich auch 4·23 g Eisenoxydulammoniumsulfat zur Prüfung des Chlorwassers verwenden.

Methode von Wagner: Beruht darauf, dass Chlor aus Kaliumjodid Jod frei macht, und dieses durch Natriumthiosulfat unter Bildung von Natriumtetrathionat in Natriumjodid umgewandelt wird.

Es werden 100 g Kaliumjodid mit Wasser zu 1 l gelöst; ferner werden zur titrirten Natriumthiosulfatlösung 24·8 g krystallisirtes Natriumthiosulfat mit Wasser zu 1 l gelöst, = $^1/_{10}$-Normallösung; 1 cbcm Lösung = 0·0248 g $Na_2S_2O_3, 5\,H_2O$, = 0·0127 g J, = 0·00355 g Cl:

$$2\,KJ + \underbrace{Cl_2}_{\substack{71\\(35{\cdot}5)}} = 2\,KCl + \underbrace{J_2}_{\substack{254\\(127)}}$$

$$\underbrace{J_2}_{\substack{254\\(127)}} + 2\underbrace{(Na_2S_2O_3, 5H_2O)}_{\substack{496\\(248)}} = 2NaJ + Na_2S_4O_6 + 10H_2O$$

25 g Chlorwasser werden zu 25 cbcm Kaliumjodidlösung in einen Glaskolben gegossen; das Gemisch wird gut durchgeschüttelt, etwas Stärkmehlkleister zugesetzt, dann aus einer Bürette so lange Natriumthiosulfatlösung hinzugegossen, bis die Mischung nicht mehr blau erscheint. Sind z. B. 28 cbcm Natriumthiosulfatlösung verbraucht, so entsprechen diese 28 × 0·00355 g = 0·0994 g Cl, und da dieses in 25 g Chlorwasser war, so enthält es 0·3976 Proc. Chlor nach der Gleichung 25 : 100 = 0·0994 : 0·3976.

Eine gewichtsanalytische Bestimmung des Chlors im Chlorwasser gründet sich auf die Umwandlung von in Wasser unlöslichem Quecksilberchlorür (Calomel) durch Chlor in darin lösliches Quecksilberchlorid:

$$\underbrace{\text{Ħg}\,Cl_2}_{\substack{471\\(20)}} + \underbrace{Cl_2}_{\substack{71\\(3)}} = 2\,HgCl_2$$

25 g Chlorwasser werden in einem Glaskolben mit einer gewogenen Menge bei 100⁰ getrockneten und fein präparirten Quecksilberchlorürs vermischt; die Mischung wird einige Zeit unter öfterem Umschütteln stehen gelassen, bis sie nicht mehr nach Chlor riecht, oder bis ein darüber gehaltener mit Kaliumjodidkleister getränkter Papierstreifen nicht mehr blau wird. Das Chlor des Chlorwassers hat dann eine bestimmte Menge Quecksilberchlorür in Quecksilberchlorid umgewandelt. Nun wird das ungelöst gebliebene Quecksilberchlorür auf einem bei 100⁰ getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser abgewaschen, bei 100⁰ das Filter getrocknet und gewogen: 20 Gew.-Th. Verlust an Quecksilberchlorür entsprechen 3 Gew.-Th. Chlor. Sind z. B. von 25 g Chlorwasser 0·6 g Quecksilberchlorür aufgelöst, so entsprechen diese 0·09 g Cl nach der Gleichung 20 : 3 = 0·6 : 0·09, und da dieses in 25 g Chlorwasser war, so enthält es 0·36 Proc. Chlor nach der Gleichung 25 : 100 = 0·09 : 0·36.

Ist diese gewichtsanalytische Methode auch umständlicher als eine der maassanalytischen auszuführen, so ist sie doch genau. Von den maassanalytischen Methoden ist die von Wagner sehr brauchbar, weil sich die dazu verwendeten Lösungen gut verschlossen lange unverändert halten, Natriumarsenitlösung und ebenso die Eisensalzlösungen nicht. Ein Salzsäuregehalt im Chlorwasser schadet übrigens bei allen diesen Bestimmungen nicht, denn Salzsäure vermag weder die titrirten Lösungen, noch Eisenoxydulsalze und Quecksilberchlorür bei der Verdünnung zu verändern.

Verbindungen des Chlors. Chlor vereinigt sich mit allen Elementen direct, mit Ausnahme von Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff; mit Phosphor und vielen Metallen vereinigt es sich unter Feuererscheinung, mit vielen Nichtmetallen und allen Metallen wenigstens in höherer Temperatur. Mit Metallen bildet es Salze, welche je nach ihrem Chlorgehalt Chlorüre oder Chloride sind, und dieser Eigenschaft wegen, welche ausser Chlor auch Jod und Brom besitzen, heissen diese Elemente, zu denen auch das noch nicht isolirte Fluor gezählt wird, Halogene (*ἅλς γένναω*, ich erzeuge Salz), Halyle oder Salzbildner, die aus einem Halogen und einem Metall bestehenden Salze Haloidsalze (S. 176).

Mit Wasserstoff verbindet sich Chlor nur in einem Verhältniss zu

Wasserstoffchlorid, Chlorwasserstoff, HCl. — Ist ein Gas, von Pristley 1772 zuerst dargestellt; findet sich unter den Eruptionsgasen mehrerer Vulcane, auch im Wasser der ihnen nahe liegenden Quellen, Flüsse und Seen gelöst.

Gleiche Volume Chlor und Wasserstoff vereinigen sich mit einander langsam im zerstreuten Licht, rasch unter Feuererscheinung und Explosion im directen Sonnenlicht. Und wie das Licht wirkt Temperaturerhöhung; beide Gase vereinigen sich, wenn sie zusammen durch ein glühendes Rohr geleitet werden, wenn durch ein Gemenge beider ein elektrischer Funken schlägt, wenn sie nach gleichen Volumen in einer Flasche gemengt sind und eine Kerzenflamme an deren Oeffnung gehalten wird, in letzterem Falle unter Knall; eine Wasserstoffgasflamme brennt auch im Chlorgas mit grünlicher Farbe fort unter Bildung von Wasserstoffchlorid. Stets vereinigt sich 1 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Chlor zu 2 Vol. Wasserstoffchlorid, oder 1 Gew.-Th. Wasserstoff und 35·5 Gew.-Th. Chlor zu $2 \times 18{\cdot}25 = 36{\cdot}5$ Gew.-Th. Wasserstoffchlorid. Einigen Metallchloriden entzieht Wasserstoff im Entstehungsmoment, oder bei erhöhter Temperatur Chlor, aus schmelzendem Silberchlorid reducirt er Silber unter Wasserstoffchloridentwicklung. Vielen Wasserstoffverbindungen entzieht Chlor den Wasserstoff ganz oder theilweis: Wasser wird durch Chlor schon unter dem Einfluss des Lichtes zersetzt, Wasserdampf und Chlor geben bei gemeinschaftlichem Durchgange durch glühende Röhren Sauerstoff und Wasserstoffchlorid. Leichter aber noch zersetzt Chlor das Wasser bei Gegenwart oxydirbarer Stoffe, die wie Phosphor, schweflige Säure den Sauerstoff des Wassers aufnehmen, während Wasserstoffchlorid entsteht. Auch entzieht Chlor vielen organischen Stoffen Wasserstoff, und neben Wasserstoffchlorid entsteht öfter ein Chlorsubstitutionsproduct, indem an Stelle des fortgenommenen Wasserstoffs in den organischen Stoff Chlor eintritt. Ferner geben mehrere Chlorverbindungen Wasserstoffchlorid beim Einwirken von Wasser, z. B. Phosphorchlorid neben Phosphorsäure, schmelzendes Calciumchlorid neben Calciumoxyd, wenn überhitzter Wasserdampf darüber geleitet wird; alle Metallchloride aber liefern Wasserstoffchlorid neben Metallsulfaten bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure.

Gewöhnlich und am billigsten wird Wasserstoffchloridgas aus Kochsalz (Natriumchlorid) dargestellt; man zersetzt es durch so viel Schwefelsäure, dass gleichzeitig Natriumhydrosulfat entstehen kann:

$$\underbrace{\mathrm{NaCl}}_{\substack{58{\cdot}5\\(10)}} + \underbrace{\mathrm{H_2SO_4}}_{\substack{98\\(17)}} = \underbrace{\mathrm{HCl}}_{\substack{36{\cdot}5\\(6{\cdot}24)}} + \mathrm{NaHSO_4}$$

Zwar entwickelt sich auch Wasserstoffchloridgas, wenn auf dieselbe Menge Kochsalz nur halb so viel Schwefelsäure gegossen wird und Natriumsulfat entsteht:

$$\underbrace{2\,\mathrm{NaCl}}_{\substack{117\\(10)}} + \underbrace{\mathrm{H_2SO_4}}_{\substack{98\\(8{\cdot}5)}} = \underbrace{2\,\mathrm{HCl}}_{\substack{73\\(6{\cdot}24)}} + \mathrm{Na_2SO_4}$$

allein dann erfolgt die Zersetzung erst in höherer Temperatur und doch nicht so vollständig, als bei den erst angegebenen Verhältnissen. Es ist zu empfehlen, auf das Kochsalz die Schwefelsäure nicht ganz concentrirt einwirken zu lassen, sondern sie vorher langsam in 1/6 bis 1/4 ihres Gewichts Wasser zu giessen und die erkaltete Mischung zu verwenden; dann entwickelt das Gemisch ohne starkes Aufschäumen, und wenigstens anfangs ohne äussere Erwärmung zu bedürfen, wasserdampffreies Wasserstoffchloridgas, während es bei Anwendung nicht verdünnter Schwefelsäure wegen stürmischer Gasentwicklung heftig aufschäumt, bei Anwendung einer stärker mit Wasser verdünnten Schwefelsäure erst beim Sieden der Mischung ein wasserhaltiges Wasserstoffchloridgas giebt.

Obiger ersten Gleichung entsprechend werden in einen geräumigen Glaskolben 100 Th. Kochsalz gebracht, dazu kommt ein erkaltetes Gemenge von 170 Th. Schwefelsäure und 40 Th. Wasser. Der Glaskolben wird sogleich mit einem Kork verschlossen, in dem ein knieförmig gebogenes Glasrohr steckt, aus diesem das anfangs von selbst, später nach Erhitzung der Mischung sich entwickelnde Wasserstoffchloridgas zum Austrocknen erst durch Schwefelsäure geleitet, welche eine Woulff'sche Flasche halb erfüllt, dann aus dieser durch ein mit Stückchen von geschmolzenem Calciumchlorid gefülltes Glasrohr, und endlich, wenn es von Natronlauge ganz absorbirt wird, also luftfrei ist, wird es unter einer Glasglocke aufgesammelt, die zuvor mit Quecksilber gefüllt war und mit Quecksilber gesperrt sein muss; Wasser ist dazu nicht anwendbar, weil es das Wasserstoffchloridgas bedeutend absorbirt.

Wasserstoffchlorid ist ein farbloses, nicht athembares, stechend riechendes Gas von 1·255 spec. Gew. (Buff); es röthet, wenn vollständig trocken, Lackmuspapier nicht, aber es bildet an der Luft mit deren Feuchtigkeit weisse Nebel von wässriger Salzsäure, welche Lackmuspapier stark röthet. Selbst nicht brennbar unterhält es auch die Verbrennung anderer Stoffe nicht und färbt nur kurze Zeit eine Flamme am Rande schwach grünlichblau. Es lässt sich nach Niemann unter einem Druck von 33 Atm. bei 0°, von 40 Atm. bei 12·5° zu einer farblosen Flüssigkeit condensiren, ist bisher aber noch nicht fest erhalten worden.

Während Wasserstoffchlorid sich nur zum kleineren Theil in Glühhitze, oder bei anhaltendem Hindurchschlagen des elektrischen Funkens in Chlor und Wasserstoff zerlegt, giebt es leichter unter Freiwerden von Chlor seinen Wasserstoff an Sauerstoff ab, wenn der elektrische Funken anhaltend durch ein Gemenge von Wasserstoffchlorid und Sauerstoff schlägt, oder ein Gemenge von Wasserstoffchlorid und Luft durch glühende poröse Körper geleitet wird; auch zersetzen es theils bei gewöhnlicher, theils bei erhöhter Temperatur einige Metalle unter Bildung von Metallchloriden und Wasserstoff, viele Metalloxyde und Metallhydroxyde unter Bildung von Metallchloriden und Wasser.

Begierig und reichlich wird Wasserstoffchloridgas von Wasser absorbirt, und zwar je nach Temperatur und Druck in verschiedener Menge: Es absorbirt nach Deicke 1 Vol. Wasser folgende Volume Wasserstoffchloridgas, beide unter 760 mm Druck und von gleicher Temperatur:

bei 0°	= 525·2	bei 14°	= 462·4
4	= 494·7	18	= 451·2
8	= 480·3	18·25	= 450·7
12	= 471·3	23	= 435·0

Eine wässrige Wasserstoffchloridlösung ist die in der Industrie und Technik, bei chemischen Arbeiten und in der Medicin viel verwendete Salzsäure; von verschiedener Reinheit und Concentration ist sie in der Pharmacopoea germanica enthalten:

a) Rohe Salzsäure, Acidum hydrochloricum crudum. (Spiritus salis, Acidum muriaticum crudum, Acidum hydrochloratum crudum). — Salzsäure ist schon den arabischen Alchemisten bekannt gewesen, wahrscheinlich nach Basilius Valentinus Beschreibung vom 15. Jahrhundert an durch Erhitzen eines Gemenges von Kochsalz und Eisenvitriol dargestellt worden, bis Glauber sie im 17. Jahrhundert durch Zersetzung des Kochsalzes mit rauchender Schwefelsäure darzustellen lehrte. Nachdem Pristley 1774 das Wasserstoffchloridgas dargestellt hatte, erkannte er in der inzwischen Spiritus salis fumans Glauberi genannten Säure eine wässrige Lösung dieses Gases; doch blieb ihm und seinen Nachfolgern noch lange die Constitution desselben unbekannt. Man hielt die Salzsäure wie alle Säuren für sauerstoffhaltig, für eine Verbindung von Sauerstoff mit einem hypothetischen Körper, dem Murium (von murias, Seesalz), und erst dann für eine wässrige Lösung von Wasserstoffchlorid, als Davy 1810 das Chlor als Element, das aus Salzsäure zu entwickelnde Gas als dessen Wasserstoffverbindung erkannt hatte.

Salzsäure ist zuweilen im Wasser der Quellen, Flüsse und Seen vulkanischer Gegenden; salzsäurehaltiges Wasser führen der Rio vinaigre am Vulcan Purace im südwestlichen Neugranada neben Schwefelsäure, ein kochender See auf White Island in der Planty-Bay im nordöstlichen Neuseeland, die Kraterseen Java's, ein Kratersee am Vulcan de los Votas am Nicaraguasee in Costarica. Salzsäure ist im Magensaft der Menschen und Säugethiere enthalten und neben Schwefelsäure in den Speicheldrüsen einer Schnecke, Dolium galea.

Rohe Salzsäure wird nur als Nebenproduct bei der Sodafabrikation gewonnen, bei welcher zuerst Kochsalz mit Schwefelsäure in Natriumsulfat umgewandelt wird; dabei entweicht Wasserstoffchloridgas und dieses in Wasser geleitet giebt Salzsäure. Eine Beschreibung ihrer Gewinnung folgt bei der der Sodafabrikation;

hier mag nur erwähnt werden, dass die Zerlegung des Kochsalzes mit Schwefelsäure sowohl in Flammenöfen mit eisernen Pfannen, als in geschlossenen Muffelöfen vorgenommen wird, dass das entwickelte Gas entweder in hohe, mit Coaksstücken gefüllte Thürme eintritt, in denen es mit über die Coaksstücke fliessendem Wasser in Berührung kommt, oder durch eine Reihe von mit einander verbundener steingutner, zweihalsiger, halb mit Wasser gefüllter Vorlagen geht; nach beiden Methoden wird das Wasserstoffchloridgas vom Wasser absorbirt, Salzsäure entsteht. Das Verhältniss zwischen den Gewichtsmengen des Kochsalzes und der Schwefelsäure wird in Fabriken stets so gewählt, dass neben Wasserstoffchlorid Natriumsulfat entsteht; es wird beim Erwärmen des Gemisches zwar erst die Hälfte des Kochsalzes zerlegt, neben Wasserstoffchlorid Natriumhydrosulfat entstehen (S. 220), allein bei steigender Temperatur zersetzt sich auch die andere Hälfte des Kochsalzes mit dem Natriumhydrosulfat in Wasserstoffchlorid und Natriumsulfat:

$$NaCl + NaHSO_4 = HCl + Na_2SO_4$$

Rohe Salzsäure des Handels ist eine klare, schwach gelbliche, ätzende, sauer schmeckende, stechend riechende, Lackmus stark röthende Flüssigkeit, die an der Luft raucht, weil daraus entweichendes Wasserstoffchloridgas sich mit Wasserdampf, oder auch wohl mit Ammoniak der Luft vereinigt; sie kann bei 0° das spec. Gew. 1·225 besitzen bei 45 Gewichtsprocenten Wasserstoffchlorid, soll aber nach der Pharm. germ. nur 1·16 bis 1·17 spec. Gewicht haben, 30 bis 33 Proc. Wasserstoffchlorid entsprechend. Sie ist meistens mit etwas Eisen, Aluminium, Schwefelsäure, oft auch mit schwefliger Säure oder Chlor, nicht selten mit Arsen verunreinigt; mit letzterem verunreinigte Salzsäure soll nach der Pharmacopoea germanica verworfen werden (Prüfung s. unten).

b) Salzsäure, Acidum hydrochloricum. — Die Pharm. germ. versteht darunter reine Salzsäure; sie kann direct aus Wasserstoffchloridgas und Wasser, oder durch Reinigung der rohen Salzsäure gewonnen werden.

Wird Wasserstoffchloridgas in der S. 220 angegebenen Weise aus Kochsalz mittelst Schwefelsäure entwickelt, aus dem Entwicklungskolben erst durch wenig Wasser geleitet, welches sich in einer zweihalsigen Waschflasche befindet, dann von hier in eine bestimmte Menge Wasser, die sich in einem Glaskolben befindet, diesen aber nur zu ³/₄ erfüllt, so nimmt das Wasser das Wasserstoffchloridgas auf, erwärmt sich dabei, weshalb ein Abkühlen des Glaskolbens von aussen nöthig ist; je nach Menge des absorbirten Gases wird nach dem Aufhören der Gasentwicklung mehr oder weniger concentrirte Salzsäure in dem Glaskolben sein. Leichter und mit Anwendung einfacherer Apparate lässt sich so die Salzsäure darstellen, als durch Destillation eines Gemisches von Kochsalz, Schwefelsäure und Wasser, sie wird rein und concentrirt erhalten. Stets muss das Wasserstoffchloridgas vor seinem Eintritt in das Wasser gewaschen werden, um es von etwa mechanisch mit übergerissener Schwefelsäure zu befreien; jedoch darf die Menge des Waschwassers nicht zu gross sein, weil sonst zu viel Gas im Waschwasser gelöst bleiben würde. Es dürfen ferner die Gasleitungsröhren sowohl in der Waschflasche als im Glaskolben nur eben unter die Oberfläche des Wassers tauchen, damit bei irgend zufälliger Temperaturerniedrigung im Entwicklungskolben nicht die Flüssigkeit plötzlich in diesen zurücksteigen kann. Vor allem muss aber die zu verwendende Schwefelsäure arsenfrei sein, denn sonst entwickelt sich ein arsenhaltiges, auch durch Waschen mit Wasser nicht rein werdendes Wasserstoffchloridgas, es wird eine arsenhaltige Salzsäure gewonnen.

Wird das aus 100 Th. Kochsalz entwickelte Wasserstoffchloridgas in 150 Th. Wasser geleitet, so erhält man eine den Anforderungen der Pharm. germ. hinsichtlich der Concentration ziemlich entsprechende Salzsäure; sie soll bei 1·124 spec. Gew. 25 Proc. Wasserstoffchlorid enthalten. Nach der Gleichung S. 220 geben 100 Th. Kochsalz 62·4 Th. Wasserstoffchlorid, oder darnach 4 . 62·4 = 249·6 Th. 25procentige Salzsäure; es könnten also 249·6 ÷ 62·4 = 187·2 Th. Wasser (mit Einschluss des Waschwassers) zur Absorption des Gases vorgelegt werden, allein man nimmt etwas weniger, da gewöhnlich das Kochsalz feucht, nicht ganz rein ist, also weniger Wasserstoffchlorid liefert, auch das Waschwasser oft reichlicher davon aufnimmt, als das vorgelegte Wasser. Ist eine wasserstoffchloridreichere Säure von höherem spec. Gewicht entstanden, so lässt sie sich aufs verlangte spec. Gewicht und auf gewünschten Gehalt an Wasserstoffchlorid durch Vermischen mit Wasser bringen, die Menge des letzteren dazu auch ziemlich genau berechnen, wenn man den Procentgehalt der

Salzsäure an Wasserstoffchlorid bei verschiedenen specifischen Gewichten kennt; er ist von Ure ermittelt worden:

Spec. Gew. bei 15⁰.	Gewichts-procente HCl.	Spec. Gew. bei 15⁰.	Gewichts-procente HCl.	Spec. Gew. bei 15⁰.	Gewichts-procente HCl.	Spec. Gew. bei 15⁰.	Gewichts-procente HCl.
1·2000	40·777	1·1515	30·582	1·1000	20·288	1·0497	10·194
1·1982	40·369	1·1494	30·147	1·0980	19·980	1·0477	9·768
1·1964	39·961	1·1473	29·767	1·0960	19·572	1·0457	9·379
1·1946	39·554	1·1452	29·359	1·0939	19·165	1·0437	8·971
1·1928	39·146	1·1431	28·951	1·0919	18·757	1·0417	8·563
1·1910	38·738	1·1410	28·544	1·0899	18·349	1·0397	8·155
1·1893	38·330	1·1389	28·136	1·0879	17·941	1·0377	7·747
1·1875	37·923	1·1369	27·728	1·0859	17·534	1·0357	7·340
1·1859	37·516	1·1349	27·321	1·0838	17·126	1·0337	6·932
1·1846	37·108	1·1328	26·913	1·0818	16·718	1·0318	6·542
1·1822	36·700	1·1308	26·505	1·0798	16·310	1·0298	6·116
1·1802	36·292	1·1287	26·098	1·0778	15·902	1·0279	5·709
1·1782	35·884	1·1267	25·690	1·0758	15·491	1·0259	5·301
1·1762	35·476	1·1247	25·282	1·0738	15·087	1·0239	4·893
1·1741	35·068	1·1226	24·874	1·0718	14·679	1·0220	4·486
1·1721	34·660	1·1206	24·466	1·0697	14·271	1·0200	4·078
1·1701	34·252	1·1185	24·058	1·0677	13·963	1·0180	3·670
1·1681	33·845	1·1164	23·650	1·0657	13·456	1·0160	3·262
1·1661	33·437	1·1143	23·242	1·0637	13·049	1·0140	2·854
1·1641	33·029	1·1123	22·834	1·0617	12·641	1·0120	2·447
1·1620	32·621	1·1102	22·426	1·0597	12·233	1·0100	2·039
1·1599	32·213	1·1082	22·019	1·0577	11·825	1·0080	1·631
1·1578	31·805	1·1061	21·611	1·0557	11·418	1·0060	1·224
1·1557	31·398	1·1041	21·203	1·0537	11·010	1·0040	0·816
1·1536	30·990	1·1020	20·796	1·0517	10·602	1·0020	0·408

Soll eine procentreichere Säure a zu einer procentärmeren Säure b mit Wasser oder einer noch procentärmeren Säure c gemischt werden, so sucht man einerseits die Procentdifferenz zwischen a und b, andererseits die Procentdifferenz zwischen b und c, und mischt nun a und c in den Mengenverhältnissen zusammen wie es die Differenzzahlen ergeben; dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass wenn die Differenz zwischen a und b grösser als zwischen b und c ist, man von a weniger als von c nehmen muss um b zu erhalten, wenn die Differenz zwischen a und b kleiner als zwischen b und c ist, aber von a mehr als von c nehmen muss um b zu erhalten; z. B.:

Salzsäure von 29 Proc. Wasserstoffchlorid soll mit Wasser zu Salzsäure von 25 Proc. Wasserstoffchlorid gemischt werden:

	a.	b.	c.
	29 Proc.	25 Proc.	0 Proc.
Differenzen:	4		25

es sind demnach 25 Th. 29procentige Säure mit 4 Th. Wasser zu mischen, oder

100 g Salzsäure = 29 g HCl
mit 16 g Wasser = — „
sind 116 g Salzsäure = 29 g HCl
oder 100 g „ = 25 g „

Salzsäure von 32 Proc. soll mit 8procentiger Salzsäure zu 14procentiger Säure gemischt werden:

	a.		b.		c.
	32 Proc.		14 Proc.		8 Proc.
Differenzen:		18		6	
		(3)		(1)	

es ist demnach 1 Th. 32procentige Säure mit 3 Th. 8procentiger zu mischen, oder

100 g Salzsäure = 32 g HCl
mit 300 g „ = 24 g „
sind 400 g Salzsäure = 56 g HCl
oder 100 g „ = 14 g „

Vortheilhaft lässt sich reine Salzsäure durch Destillation roher Säure darstellen, aus der vorher alle fremden, in Siedhitze flüchtigen Stoffe, wie Chlor, schweflige Säure, Arsenchlorür und Eisenchlorid fortgeschafft, oder in nicht flüchtige Verbindungen übergeführt worden sind. Chlor und schweflige Säure würden sonst im ersten, Eisenchlorid wenigstens im letzten Theil des Destillates, Arsenchlorür im Gesammtdestillat enthalten sein. Andere beim Sieden der Salzsäure nicht flüchtige Verunreinigungen der rohen Säure, wie Schwefelsäure, Kochsalz, Gyps, brauchen vor der Destillation nicht daraus entfernt zu werden.

Chlor und schweflige Säure können nicht zusammen in roher Salzsäure als Verunreinigungen vorkommen, da ersteres unter Wasserzersetzung letztere in Schwefelsäure umwandelt ($Cl_2 + H_2SO_3 + H_2O = 2HCl + H_2SO_4$), aber sie können gesondert darin sein. Chlor wird hinzugesetztes Zinn- oder Eisenchlorür in Metallchloride umwandeln, allein diese würden wenigstens theilweis beim Destilliren der Salzsäure ins Destillat übergehen. Schweflige Säure wird durch Zusatz oxydirend wirkender Stoffe in nicht mit überdestillirende Schwefelsäure umgewandelt werden, allein die Oxydation würde sich auch auf den Wasserstoff des Wasserstoffchlorids erstrecken und frei werdendes Chlor würde ins Destillat kommen. Die Angaben Domonte's, dass sowohl Chlor als schweflige Säure aus Salzsäure durch einen anhaltend hindurch gehenden Strom Kohlensäureanhydridgas mechanisch fortgeführt werden können, sind mit Vorsicht aufzunehmen, denn schweflige Säure wird dadurch nach Bolley wenigstens nicht entfernt; es wird dadurch auch mehr oder weniger Wasserstoffchloridgas mit fortgeführt, wie es bei längerem Hindurchleiten von Luft nach Untersuchungen von Roscoe und Dittmar der Fall ist. Beide, Chlor oder schweflige Säure, lassen sich durch fractionirte Destillation aus der Salzsäure entfernen; denn bei ihrer Flüchtigkeit finden sie sich in dem zuerst übergehenden Destillate, das so lange verworfen werden muss, bis es sich bei der Prüfung rein erweist. Auch durch Wasserstoffsulfid sind beide Verunreinigungen aus der Salzsäure zu entfernen; es giebt mit Chlor Wasserstoffchlorid und ausscheidenden Schwefel ($H_2S + Cl_2 = 2\,HCl + S$), mit schwefliger Säure wenigstens zunächst Wasser und Schwefel ($2\,H_2S + H_2SO_3 = 3\,H_2O + S_3$). Um aber das überschüssige Wasserstoffsulfidgas wieder aus der Salzsäure zu entfernen, braucht sie nur gelinde erwärmt zu werden, wobei neben Wasserstoffsulfid nur wenig Wasserstoffchloridgas entweicht; oder sie wird nach Glénard's Vorschlage mit wenig Eisenchlorid versetzt, das mit dem Wasserstoffsulfid nicht flüchtiges Eisenchlorür, Wasserstoffchlorid und ausscheidenden Schwefel giebt ($H_2S + \text{Fe}Cl_6 = 2\,\text{Fe}Cl_2 + 2\,HCl + S$). Zu viel Eisenchlorid ist jedoch zu vermeiden, da es bei nachfolgendem Destilliren der Säure zuletzt mit übergehen würde. Ist es dennoch genommen, oder ist die Salzsäure an und für sich schon mit Eisenchlorid verunreinigt, so wird sie mit etwas Kaliumhydrosulfat vermischt, um das Eisenchlorid in nicht flüchtiges Eisenoxydsulfat zu verwandeln ($\text{Fe}Cl_6 + 3\,KHSO_4 = \text{Fe}(SO_4)_3 + 3\,HCl + 3\,KCl$), oder sie wird mit wenig Phosphorsäure gemischt, um dasselbe in nicht flüchtiges Eisenoxydphosphat überzuführen ($\text{Fe}Cl_6 + 2\,H_3PO_4 = \text{Fe}(PO_4)_2 + 6\,HCl$).

Arsen muss aus der rohen Salzsäure, in der bis 0·5 Proc. Arsentrioxyd nach Filhol und Lacassin vorkommen kann, ganz entfernt werden, da es sonst als Arsenchlorür in das Destillat gelangen würde. Durch hineingeleitetes Wasserstoffsulfidgas wird es als Arsentrisulfid gefällt, aber nur dann vollständig, wenn die Säure nicht gar zu concentrirt ist (am besten 1 Th. Säure des Handels und 2 Th. Wasser) und sie mehrere Male mit Wasserstoffsulfidgas gesättigt jedesmal einige

Zeit lose verschlossen an einen warmen Ort hingestellt ist; das gefällte Arsentrisulfid muss von der Säure vor ihrer Destillation getrennt, das überschüssige Wasserstoffsulfidgas durch gelindes Erwärmen entfernt werden. Auch blanke Kupferbleche scheiden aus concentrirter Salzsäure nach kurzer Zeit etwa vorhandenes Arsen aus, überziehen sich mit grauem Arsenkupfer, während Kupferchlorür und Wasser entstehen ($As_2O_3 + 6\,HCl + Cu_{11} = As_2Cu_5 + 3\,\text{Ꞓ}uCl_2 + 3\,H_2O$); auch die arsenhaltigen Kupferbleche müssen vor Destillation der Säure herausgenommen werden, wenn das Destillat arsenfrei werden soll. Wird nach Engel zu je 1 l arsenhaltiger Salzsäure eine concentrirte Lösung von 4 bis 5 g Kaliumhypophosphit gesetzt, so hat sich nach 24 Stunden das Arsen abgeschieden, während Kaliumhydrophosphat gelöst ist ($3\,KPO_2H_2 + 2\,As_2O_3 = As_4 + 3\,KH_2PO_4$); das gefällte Arsen wird vor Destillation der Säure abfiltrirt. Nach Bettendorf scheidet sich das Arsen aus concentrirter Salzsäure nach Zusatz von rauchender Zinnchlorürlösung mit 1·5 bis 4 Proc. Zinn gemengt als graubrauner, voluminöser Niederschlag aus, während Zinnchlorid entsteht ($As_2O_3 + 3\,SnCl_2 + 6\,HCl + As_2 + 3\,SnCl_4 + 3\,H_2O$); doch muss zur vollständigen Fällung des Arsens concentrirte Zinnchlorürlösung mit nicht weniger als 1·12 spec. Gew. besitzender Salzsäure gemischt, und erst nach 12 bis 24 Stunden das Arsen abfiltrirt werden; Salzsäure von 1·11 spec. Gew. scheidet auf Zusatz von Zinnchlorür das Arsen nur unvollständig, solche von 1·10 spec. Gew. gar nicht mehr aus. Da das hierdurch in die Säure kommende Zinnchlorid bei ihrer Destillation in das erste Destillat mit übergeht, so muss nachher dieses so lange verworfen werden, bis es zinnfrei ist, durch Wasserstoffsulfid nicht mehr gefällt wird.

Zur Gewinnung reiner concentrirter Salzsäure wird rohe concentrirte Säure in einer verschlossenen Flasche einige Tage mit mehreren blanken Kupferblechen zusammengebracht an einen mässig warmen Ort gestellt, öfter geschüttelt, wodurch sie nicht nur arsenfrei, sondern, da Kupfer sich auch direct mit Chlor verbindet, eventuell chlorfrei wird. Die vollständig klar von den Kupferblechen abzugiessende Säure wird dann mit etwa 3 Proc. Kaliumhydrosulfat versetzt, um etwa vorhandenes Eisenchlorid zu zersetzen, und nun über Kohlenfeuer aus einer mit gut gekühlter Vorlage verbundenen Glasretorte destillirt, bis etwa $^3/_4$ Th.

der Säure überdestillirt sind; die Destillation wird dann unterbrochen, die in der Vorlage enthaltene Salzsäure hat gewöhnlich 1·16 spec. Gew. bei 32 Proc. Wasserstoffchlorid. Ebenso wird zur Gewinnung officineller 25procentiger Salzsäure verfahren, nur wird vor der Destillation nach Mohr's Angaben die von Arsen befreite rohe Säure mit Wasser bis zu 1·12 spec. Gew. verdünnt, und bei Anwesenheit von Chlor oder schwefliger Säure das zuerst übergehende Destillat verworfen.

Es ist bei der Destillation von Salzsäure zu berücksichtigen, dass nicht alle Theile des Destillates die Concentration der angewandten Säure besitzen. Bineau beobachtete, und Roscoe und Dittmar bestätigten es, dass concentrirte Salzsäure beim Erhitzen zuerst nur Wasserstoffchloridgas, später neben diesem auch Wasserdampf entwickelt, welche beide in der Vorlage sich zu concentrirter Säure vereinigen, dass dann endlich aber die Säure constant bei 110° siedet, bei dieser Temperatur unverändert von 1·101 spec. Gew. und 20·24 Proc. Wasserstoffchlorid überdestillirt; wasserstoffchloridärmere Salzsäure entwickelt dagegen beim Erhitzen anfangs fast nur Wasserdampf, wird immer concentrirter, bis sie endlich auch bei 110° siedet, dann unverändert überdestillirt. Deshalb hört man beim Destilliren concentrirter Salzsäure mit der Destillation auf, wenn sie bis auf $^1/_4$ abdestillirt ist, dann bei 110° siedet und mit weniger als 25 Proc. HCl noch überdestilliren würde. Vollständig darf die Säure überhaupt nicht überdestillirt werden, da sonst zuletzt bei steigender Temperatur auch etwa darin vorkommende Schwefelsäure mit übergehen könnte.

Reine Salzsäure ist eine farblose, sauer schmeckende, wenn concentrirt an der Luft rauchende Flüssigkeit, die Lackmuspapier stark röthet, nach der Pharm. germ. 1·124 spec. Gew. besitzen soll, dann 25 Proc. Wasserstoffchlorid enthält. Sie ist die wässrige Lösung einer einbasischen Säure, des Wasserstoffchlorids, das nur neutrale Salze bildet, wenn sein Wasserstoffatom durch ein Metallatom ersetzt wird. Die Salze, welche sie mit verschiedenen Metallen unter Wasserstoffentwicklung, mit vielen Metalloxyden und Metallhydroxyden unter Wassererzeugung, mit vielen Metallsulfiden unter Entwicklung von Wasserstoffsulfid bildet, heissen Chloride oder Chlorüre; sie bildet sie auch aus gewissen Metallsuperoxyden unter Entwicklung von Chlor und Entstehung von Wasser.

Mit Wasser und Weingeist mischt sich Salzsäure in jedem Verhältniss; als

c) Verdünnte Salzsäure, Acidum hydrochloricum dilutum bezeichnet die Pharm. germ. eine Mischung von gleichen Gewichtstheilen reiner Salzsäure und Wasser von 1·06 spec. Gew., welche 12·3 Proc. Wasserstoffchlorid enthält.

Zu erkennen ist Salzsäure an ihrem Verhalten gegen folgende Reagentien: Silbernitrat fällt aus ihrer Lösung weisses flockiges, im Licht violett bis schwarzbraun werdendes Silberchlorid, das in Ammoniak löslich, in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist, nach dem Abfiltriren und Trocknen beim Glühen unzersetzt schmilzt und erkaltend zu einer hornartigen, gelblichen Masse erstarrt; Quecksilberoxydulnitrat fällt daraus weisses Quecksilberchlorür, das sich beim Uebergiessen mit Natronlauge in schwarzes Quecksilberoxydul verwandelt; Bleiacetat fällt daraus weisses, in siedendem Wasser lösliches, aus der erkaltenden Lösung krystallinisch ausscheidendes Bleichlorid.

Zur quantitativen Bestimmung der Salzsäure wird eine gewogene Menge derselben in wässriger Lösung mit überschüssigem Silbernitrat gemischt, das dadurch gefällte Silberchlorid abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet, darnach möglichst vom Filter abgerieben in einen vorher gewogenen Porcellantiegel gebracht. Hierin wird es bis zum Schmelzen erhitzt; das noch etwas Silberchlorid enthaltende zurückgebliebene Filter aber wird zusammengelegt, mit einem Platindraht umwickelt in einer Flamme verbrannt, die Asche auf das wieder erkaltete geschmolzene Silberchlorid in den Tiegel gelegt, erst mit einem Tropfen Salpetersäure befeuchtet, um reducirtes Silber zu lösen, dann mit einem Tropfen Salzsäure übergossen, um das gelöste Silber in Silberchlorid umzuwandeln. Darauf wird der Tiegel erwärmt, schliesslich zum Glühen erhitzt; das gesammte Silberchlorid schmilzt und ist nach dem Erkalten in eine gelbliche, hornartige Masse verwandelt. Das Mehrgewicht des Tiegels ÷ Gewicht der Asche vom Filter (gewöhnlich 1 bis 2 mg) = Gewicht des Silberchlorids, von dem 100 Th. = 25·43 Th. Wasserstoffchlorid entsprechen.

Das geschmolzene Silberchlorid lässt sich aus dem Tiegel wieder entfernen, wenn man ein Stückchen Zink darauf legt und etwas verdünnte Salzsäure hinzubringt; das Silberchlorid ist nach einiger Zeit zu Silber reducirt, das sich leicht aus dem Tiegel herausnehmen lässt.

Auch maassanalytisch ist die Salzsäure (ebenso ein in Wasser lösliches Metallchlorid) quantitativ zu bestimmen. Die Bestimmung gründet sich auf die Zersetzung der Salzsäure mit Silbernitrat unter Abscheidung von Silberchlorid, ist jedoch nur auszuführen bei Abwesenheit von anderen durch Silbernitrat gefällt werdenden Verbindungen, wie HBr, HJ, Bromiden, Jodiden u. a.

Es werden 17 g Silbernitrat mit Wasser zu 1 l gelöst, = $^1/_{10}$-Normallösung; 1 cbcm Lösung = 0·017 g $AgNO_3$, = 0·00365 g HCl:

$$\underbrace{HCl}_{\substack{36·5 \\ (3·65)}} + \underbrace{AgNO_3}_{\substack{170 \\ (17)}} = AgCl + HNO_3$$

1 g Salzsäure wird je nach ihrer Concentration mit 50 bis 200 cbcm Wasser verdünnt in einem Glaskolben so lange mit der aus einer Bürette zufliessenden Silbernitratlösung, zuletzt unter Erwärmen auf 70 bis 80° und tüchtigem Schütteln gemischt, bis nach ruhigem Stehen der Mischung die über dem niedergefallenen Silberchlorid stehende klare Flüssigkeit durch mehr Silberlösung weder gefällt noch getrübt wird. Aus der verbrauchten Silbernitratlösung ist der Gehalt der Salzsäure an Wasserstoffchlorid zu berechnen. Sind z. B. 72 cbcm verbraucht, so entsprechen sie 72 × 0·00365 = 0·2628 g HCl, und da diese in 1 g Salzsäure war, so enthält sie 26·28 Proc. Wasserstoffchlorid nach der Gleichung 1 : 100 = 0·2628 : 26·28.

Bei dieser Bestimmung scheidet sich das entstehende Silberchlorid oft so langsam ab, dass in der darüber stehenden trüben Flüssigkeit nicht sicher zu erkennen ist, ob sie durch weiteren Zusatz von Silberlösung noch gefällt wird oder nicht. Dieser Uebelstand stört die Genauigkeit der Bestimmung nicht, wenn nach Mohr's Vorschlage der mit Silbernitrat zu titrirenden stark verdünnten Salzsäure erst etwas Kaliumchromatlösung bis zur schwach gelben Färbung der Mischung zugesetzt, und sie dann genau mit Natriumcarbonatlösung neutralisirt mit Silberlösung titrirt wird. Es fallen weisses Silberchlorid und rothes Silberchromat, aber letzteres wird, so lange noch Natriumchlorid in Lösung ist, sogleich wieder in Silberchlorid umgewandelt, und erst nachdem alles Chlorid der Lösung in gefälltes Silberchlorid umgesetzt ist, wird das entstehende rothe Silberchromat nicht mehr zersetzt, der Niederschlag in der Mischung nicht mehr weiss, sondern röthlich sein und bleiben. Aus der bis dahin verbrauchten Menge Silbernitratlösung ist wie vorhin angegeben die Menge des Wasserstoffchlorids zu berechnen.

Zu prüfen ist Salzsäure ausser auf ihren Gehalt an Wasserstoffchlorid auf folgende Verunreinigungen: Auf Arsen: Bei seiner Gegenwart wird sie mit 5 Th. Wasser verdünnt mit Wasserstoffsulfid gesättigt sogleich oder nach einigem Stehen an einem mässig warmen Ort gelbes Arsentrisulfid ausscheiden; es bleiben blanke Kupferbleche in der concentrirten Säure nicht blank, sondern bedecken sich allmälig mit grauem Arsenkupfer (Lippert); es erzeugt rauchende Zinnchlorürlösung in mindestens 25procentiger Salzsäure nach einiger Zeit oder beim Erwärmen der Mischung einen graubraunen Niederschlag von zinnhaltigem Arsen (Bettendorf); auch giebt arsenhaltige Salzsäure mit Zink zusammengebracht Wasserstoffarsenid enthaltendes Wasserstoffgas, in dem ersteres wie S. 200 angegeben erkannt werden kann. Doch darf die Salzsäure für eine Prüfung auf Arsen nach den beiden letzten Methoden keine schweflige Säure enthalten; sie würde sonst auch ohne Arsengehalt durch Zinnchlorür gelb bis braun gefärbt werden, selbst braunes Zinnsulfür abscheiden, sie würde mit Zink zusammengebracht Wasserstoffsulfid bilden (S. 194), dieses das Arsen in Arsentrisulfid überführen, kein Wasserstoffarsenid entwickeln. Soll daher schweflige Säure enthaltende Salzsäure nach diesen Methoden geprüft werden, so muss man ihr vorher etwas Jod, in Kaliumjodidlösung aufgelöst, in geringem Ueberschuss zusetzen ($H_2SO_3 + H_2O + J_2 = H_2SO_4 + 2HJ$), dann erst die Prüfung auf Arsen ausführen, der geringe Jodüberschuss schadet hierbei nicht. Die Pharm. germ. hat eine von F. Schulze angegebene Prüfung der Salzsäure auf Arsen und schweflige Säure aufgenommen, die unter Berücksichtigung obiger Angaben auszuführen ist: Die mit 2 Th. Wasser verdünnte Salzsäure wird in ein langes Reagensröhrchen gegossen, dazu etwas reines gekörntes Zink gebracht, dann über die das Reagensröhrchen nur etwa zu $^1/_{10}$ erfüllende Säure, ohngefähr in die Mitte des Röhrchens, ein mit Bleiacetatlösung befeuchtetes Bäuschchen Baumwolle gestopft, und die Oeffnung des Röhrchens mit einem Stückchen weissen Fliesspapiers bedeckt, das mit Silbernitratlösung getränkt ist. Reine Salzsäure entwickelt mit Zink nur Wasserstoffgas, das weder Bleiacetat noch Silbernitrat verändert; arsenhaltige Salzsäure entwickelt damit aber zugleich Wasserstoffarsenidgas, das Bleiacetat nicht verändert, aber aus der Silbernitratlösung im übergedeckten Fliesspapier metallisches Silber ausscheidet, das Papier also schwärzt; in der Salzsäure enthaltene schweflige Säure aber wird durch den entwickelten Wasserstoff reducirt und sofort in Wasserstoffsulfidgas verwandelt, das sogleich die Baumwolle schwärzen würde, weil aus ihrem Bleiacetat Bleisulfid entsteht. Ist nach halbstündiger Wasserstoffgasentwicklung weder Baumwolle, noch Papier geschwärzt, so war die Salzsäure frei von schwefliger Säure und Arsen. Mit schwefliger Säure verunreinigte Salzsäure liefert mit Zink zusammengebracht Wasserstoffsulfidgas, das eine schwach alkalisch gemachte Nitroprussidnatriumlösung blauviolett färbt, und scheidet ausserdem auf Zusatz von Wasserstoffsulfidwasser Schwefel aus. Auf Chlor: Eine chlorhaltige Salzsäure löst Goldblättchen auf, und bläuet einen mit kaliumjodidhaltigem Kleister getränkten Papierstreifen, weil das durch Chlor frei gemachte Jod mit dem Stärkmehl des Kleisters blaues Jodstärkmehl bildet. Auf Schwefelsäure: Bei ihrer Anwesenheit fällt Bariumchlorid aus der mit etwa 10 Th. Wasser verdünnten Säure gleich oder nach einiger Zeit weisses Bariumsulfat. Auf Eisenchlorid: Es veranlasst, dass die mit Wasser verdünnte Säure mit Kaliumferrocyanür vermischt Berlinerblau abscheidet, sich mit Kaliumsulfocyanid roth färbt, und nach dem Neutralisiren mit Ammoniak mit Ammoniumhydrosulfid schwarzes schwefelhaltiges Eisensulfür abscheidet. Auf Natriumchlorid und Natriumsulfat: Sie bleiben beim Verdampfen der sonst ganz flüchtigen Säure zurück; der Rückstand in eine Flamme gebracht färbt diese gelb, in seiner wässrigen Lösung ist mit Silbernitrat das Chlor als Silberchlorid, mit Bariumchlorid die Schwefelsäure als Bariumsulfat nachzuweisen.

Jod. Jodum.

J́. 127.

Ein festes Element, welches wie Chlor und Brom zu den Halogenen (S. 219) gehört, 1811 von Courtois in Paris entdeckt worden ist. Die zerstörende Wirkung, welche eine Mischung von Calciumnitrat und einer aus Asche von Strandpflanzen gewonnenen Lauge auf kupferne Kessel äusserte, veranlasste ihn zu Untersuchungen über die Ursache dieser Erscheinung, und dabei fand er, dass sie von einem in der Strandpflanzenasche enthaltenen eigenthümlichen Körper herrühre; er machte Clement und Desormes mit seiner Entdeckung bekannt, Ersterer berichtete darüber am 29. November 1813 in einer Sitzung des Nationalinstituts zu Paris, bald darauf begann Gay-Lussac die Untersuchung des neuen Körpers. Dieser wies auf die Aehnlichkeit desselben hinsichtlich seines chemischen Verhaltens mit dem Chlor hin, erklärte ihn für ein Element und nannte ihn Jod wegen der violetten Farbe seines Dampfes (von *ἴωδης*, veilchenfarbig). Fast gleichzeitig beschäftigten sich Davy und Vauquelin, später Inglis, Billet, Soubeiran und Andere mit seiner Untersuchung, und die Ergebnisse derselben führten verhältnissmässig rasch zu einer genauen Kenntniss des jetzt viel gebrauchten Elementes und seiner Verbindungen.

Jod ist zwar in der Natur sehr verbreitet, kommt aber allerorts nur in sehr geringer Menge, oft in so geringen Spuren vor, dass seine Auffindung nur mit Hülfe äusserst empfindlicher Reagentien möglich ist. Fast ohne Ausnahme kommt es in Verbindungen vor. Es ist als Bestandtheil von Mineralien und Gesteinen aufgefunden: Quecksilberjodid zu Casas viejas in Mexico, Silberjodid zu Zacatecas in Mexico und Coquimbo in Chili, Bleijodid zu Catorce in Mexico, sublimirtes Ammoniumjodid in einer brennenden Steinkohlengrube zu Commentry; es ist aufgefunden in schlesischen Zinkerzen und Steinkohlen, in Steinkohlen von Obernkirchen, in schwedischem Thonschiefer und bituminösem Schiefer der Liasformation Württembergs, im Jurakalk von Lyon und Montpellier, im Dolomit von Saxon im Schweizer Canton Wallis, im thonhaltigen Boden der Nordküste von Gröningen, im Sandboden von Ober-Yssel in den Niederlanden, im Chilisalpeter und Steinsalz von verschiedenen Orten.

Wegen Leichtlöslichkeit der meisten im Boden vorkommenden Jodverbindungen in Wasser kommt Jod in vielen Quellwässern, hauptsächlich mit Natrium und Magnesium, weniger mit Kalium und Calcium verbunden vor; viele derselben finden als Mineralwässer arzneiliche Verwendung, ihre heilkräftige Wirkung beruht zum Theil mit auf ihren Jodgehalt. Von bekannteren Mineralwässern sind jodhaltig die von Aachen, Elster, Ems, Homburg, Kissingen, Heilbronn, Lippspringe, Salzbrunn bei Kempten, Soden, Sulz im Elsass, Weilbach, Wiesbaden, Carlsbad, Marienbad, Hall bei Kremsmünster, Bagnères de Luchon, Plombières, Vichy, St. Moritz in Graubünden, Tarasp, Cheltenham, Viterbo, Caldonia und Varennes in Canada; es ist Jod aufgefunden in den Salzsoolen von Artern, Kösen, Halle a. d. S., Colberg, Nenndorf, Reichenhall, Kreuznach, Schönebeck, Sülz in Mecklenburg, auch in Brunnenwässern von Amsterdam und den meisten niederländischen Provinzen, im Wasser des artesischen Brunnens zu Passy in Frankreich.

Bei einem so häufigen Vorkommen von Jod in Quellwässern müssen auch Fluss- und Meerwasser jodhaltig sein; in der That ist Jod, wenn auch nur in sehr geringen Mengen nachgewiesen im Wasser des Y's, der Maas, Vechte, des Rheins, der Elbe, Oder, Themse, Loire, Newa, im Dünenwasser der niederländischen Küste, im Wasser der Ostsee und des Mittelländischen Meeres. Aus dem Meerwasser nehmen die darin lebenden Thiere und Pflanzen Jod auf, concentriren es gleichsam in sich. Von jodhaltigen Seethieren sind hervorzuheben: Badeschwamm (Achilleum lacinulatum), in dessen Asche Nadler 0·07 bis 0·25 Proc. Jod neben etwas Brom auffand, einige Gorgonia-, Sertelaria-, Tubularia-, Rhizostoma-, Cyana-, Dora- und Venus-Arten, Austern, Krabben, Seekrebse, einige Schellfischarten, wie Dorsch (Gadus callarias), Kabliau (G. morrhua), Köhler (G. carbonarius) und Haifisch (G. pollachius), welche in ihren Lebern ein jodhaltiges Fett, den bekannten Leberthran enthalten. Jodhaltige Seepflanzen, deren Asche auch zur Gewinnung des Jods verwendet wird, sind Algen, Fucoideen und Ulvaceen, besonders Fucus saccharinus, F. digitatus, F. nodosus, F. vesiculosus, F. saccatus, F. palmatus, F. cartilagineus, F. serratus; in der Asche von Fucus nodosus fand Anderson 0·44 Proc., von F. vesiculosus 0·23 Proc., von Stengeln der Laminaria digitata 1·22 bis 1·51 Proc. und von deren Blättern 2·09 Proc. Kaliumjodid; auch im Caragaheen oder Perlmoos (Chondrus crispus) ist Jod enthalten.

Doch nicht nur in Quell- und Meerwasser, in der Meeresfauna und Meeresflora ist Jod aufgefunden, auch in Süsswasserthieren, den Alcyonellen, Spongillen, Linneaceen, Planorben, Krebsen, Tritonen, Salamandern, Fröschen und verschiedenen Fischen; es ist in mehreren Strandpflanzen gefunden worden, seit 1847 kennt man es auch in Land- und Süsswasserpflanzen, z. B. in Nasturtium officinale, N. aquaticum, Menyanthes trifoliata, Veronica Beccabunga, Oenanthe Phellandrium, ferner in Chaerophyllum sylvestre, Sambucus nigra, Spartium scoparium, in verschiedenen Erica-Arten, in der Asche von Rapsstroh, Buchweizen, Eichenholz, Torf.

Auch in der Luft, in Regen- und Schneewasser, in Hagel und Thau wurde 1851 von Chatin zuerst zu Paris und später an verschiedenen Orten Jod nachgewiesen; freilich ist ihr Jodgehalt äusserst gering, beispielsweise waren in 40000 l Luft von Paris 0·033 bis 0·004 mg, in 10 l Regenwasser von Paris 0·2 bis 0·5 mg Jod. Die Annahme Chatin's, dass durch freiwilliges Entweichen von Jod aus Quell-, Fluss- und Meerwasser Jod in die Luft und die atmosphärischen Niederschläge gelange, gewann an Wahrscheinlichkeit durch Netwald's und Wittsteins Beobachtungen, von denen Ersterer aus Jodverbindungen enthaltendem Wasser nach längerem Einwirken von Luft, Letzterer aus einem jodhaltigen Quellwasser bei längerem Aufbewahren in Flaschen Jod entweichen sah; Ersterer meinte, dass das Ozon, Letzterer dass Kohlensäure der Luft das Jod aus seinen in Wasser gelösten Verbindungen frei gemacht habe. Ob dadurch Jod allein aus dem Wasser in die Luft gelangt, oder nach Marchand auch Jodverbindungen aus dem Wasser mit Dünsten sich erheben, ist nicht entschieden. Der Jodgehalt der Luft ist von der Lage und Beschaffenheit des Bodens abhängig, schwankt zu verschiedenen Zeiten sehr, fehlt oft ganz, ist ohne Zweifel von Einfluss auf Leben und Gedeihen der Organismen; ob jedoch Mangel an Jod in Luft und Trinkwasser gewisser Gegenden daselbst die Ursache der Verbreitung von Kropf und Kretinismus ist, wie Chatin und Fourcoult anzunehmen geneigt sind, ist zweifelhaft geworden, seitdem Grange und Billiet die Ansicht aussprachen, dass das Vorkommen und die Verbreitung dieser Krankheiten in einigen Gegenden von dem reichen Gehalt ihres Trinkwassers an Magnesiumsalzen herrühre.

Jod lässt sich in verschiedener Weise aus seinen Verbindungen mit Metallen, den Jodiden, abscheiden. Durch Chlor werden Jodmetalle in Chlormetalle verwandelt und Jod wird frei, aus Kaliumjodid und Chlor entstehen Kaliumchlorid und Jod ($2\,KJ + Cl_2 = 2\,KCl + J_2$); dabei ist ein Ueberschuss von Chlor zu vermeiden, da sonst Jodchlorür entsteht und dieses sich mit Wasser leicht in Jodsäure und Salzsäure zersetzt; durch Stickstoffdioxyd, salpetrige Säure, oder diese enthaltende rauchende Salpetersäure wird aus den wässrigen Lösungen von Jodmetallen Jod ausgeschieden, während ein Nitrit gelöst wird ($2\,\mathrm{NaJ} + 4\,\mathrm{HNO_2} = 2\,\mathrm{H_2O} + 2\,\mathrm{NO} + 2\,\mathrm{NaNO_2} + \mathrm{J_2}$); durch concentrirte Schwefelsäure wird aus Jodmetallen nicht Wasserstoffjodid, wie aus Chlormetallen Wasserstoffchlorid, sondern unter Bildung von Wasser, Schwefeldioxyd und Hydrosulfat Jod frei gemacht ($2\,\mathrm{KJ} + 3\,\mathrm{H_2SO_4} = 2\,\mathrm{H_2O} + \mathrm{SO_2} + 2\,\mathrm{KHSO_4} + \mathrm{J_2}$). Beim Erhitzen von Jodidlösung mit Schwefelsäure und Braunstein (Mangansuperoxyd) wird Jod frei, es entstehen Wasser, Hydrosulfat und Manganoxydulsulfat:

$$2\,\mathrm{KJ} + 3\,\mathrm{H_2SO_4} + \mathrm{MnO_2} = \mathrm{J_2} + 2\,\mathrm{H_2O} + 2\,\mathrm{KHSO_4} + \mathrm{MnSO_4}$$

Durch Mischen einer Jodidlösung mit 1 Th. Eisenoxydulsulfat und 2·25 Th. Kupfersulfat, und Destilliren des gefällten Kupferjodürs mit Braunstein und Schwefelsäure, oder starkes Erhitzen desselben mit Braunstein allein wird Jod erhalten:

$$2\,\mathrm{KJ} + 2\,\mathrm{FeSO_4} + 2\,\mathrm{CuSO_4} = \mathrm{\not{F}e(SO_4)_3} + \mathrm{K_2SO_4} + \mathrm{\not{C}uJ_2}$$
$$\mathrm{\not{C}uJ_2} + 2\,\mathrm{MnO_2} + 4\,\mathrm{H_2SO_4} = 2\,\mathrm{CuSO_4} + 2\,\mathrm{MnSO_4} + 4\,\mathrm{H_2O} + \mathrm{J_2}$$

oder:

$$2\,\mathrm{\not{C}uJ_2} + 3\,\mathrm{MnO_2} = 2\,\mathrm{CuO} + \mathrm{\not{M}nMnO_4} + 2\,\mathrm{J_2}$$

Wird eine mit Schwefelsäure angesäuerte Jodidlösung mit Eisenchlorid gemischt destillirt, so entstehen Eisenchlorür, Wasserstoffchlorid, Hydrosulfat und Jod ($2\,\mathrm{KJ} + 2\,\mathrm{H_2SO_4} + \mathrm{\not{F}eCl_6} = 2\,\mathrm{FeCl_2} + 2\,\mathrm{HCl} + 2\,\mathrm{KHSO_4} + \mathrm{J_2}$), Hempel; beim Erhitzen einer mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat gemischten Jodidlösung entstehen Sulfate, Wasser, und Jod wird frei ($6\,\mathrm{KJ} + \mathrm{K_2Cr_2O_7} + 7\,\mathrm{H_2SO_4} = \mathrm{\not{C}rK_2[SO_4]_4} + 3\,\mathrm{K_2SO_4} + 7\,\mathrm{H_2O} + 3\,\mathrm{J_2}$), Luchs.

Ferner wird aus Jodaten (jodsauren Salzen) das Jod abgeschieden durch Schwefeldioxyd, während Schwefelsäure und Hydrosulfat gelöst bleiben ($2\,\mathrm{NaJO_3} + 5\,\mathrm{SO_2} + 4\,\mathrm{H_2O} = 3\,\mathrm{H_2SO_4} + 2\,\mathrm{NaHSO_4} + \mathrm{J_2}$); doch ist ein Ueberschuss von Schwefeldioxyd zu vermeiden, da es bei Gegenwart von Wasser mit Jod neben Schwefelsäure Wasserstoffjodid bildet ($\mathrm{SO_2} + 2\,\mathrm{H_2O} + \mathrm{J_2} = \mathrm{H_2SO_4} + 2\,\mathrm{HJ}$). Wird die Lösung eines Jodats mit gekörntem Zink und Schwefelsäure zusammengebracht, so wird der aus letzterer sich entwickelnde Wasserstoff aus der durch Schwefelsäure frei gemachten Jodsäure Wasser und Jod bilden:

$$\left.\begin{array}{llllllll} \alpha. & \mathrm{Zn_5} & + & 5\,\mathrm{H_2SO_4} & = & 5\,\mathrm{ZnSO_4} & + & 5\,\mathrm{H_2} \\ \beta. & 2\,\mathrm{NaJO_3} & + & \mathrm{H_2SO_4} & = & \mathrm{Na_2SO_4} & + & 2\,\mathrm{HJO_3} \end{array}\right\} = 6\,\mathrm{H_2O} + \mathrm{J_2}$$

Ist einem Jodat ein Jodid beigemengt, so wird das Gemenge durch verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure unter Abscheidung von Jod zersetzt; es entstehen mit verdünnter Schwefelsäure Hydrosulfate, mit Salzsäure Chloride, und das frei werdende Wasserstoffjodid zersetzt sich sogleich mit der frei gewordenen Jodsäure in Wasser und Jod:

$$\alpha.\quad 5KJ + 5H_2SO_4 = 5KHSO_4 + 5HJ$$

oder:

$$\alpha.\quad 5KJ + 5HCl = 5KCl + 5HJ$$

$$\beta.\quad KJO_3 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HJO_3$$

oder:

$$\beta.\quad KJO_3 + HCl = KCl + HJO_3$$

$$\gamma.\quad 5HJ + HJO_3 = 3HO_2 + 3J_2$$

Natürlich wird auch durch Wasserstoffjodid direct aus einer mit Schwefelsäure oder Salzsäure gemischten Jodatlösung Jod frei gemacht.

Das Jod wird stets aus Jodiden dargestellt. Material zu seiner Gewinnung sind die verschiedenen Tange, welche in reichlicher Menge durch Meereswogen an die schottischen, irischen und französischen Küsten getrieben, oder von Klippen und Felsen am Meeresufer abgeschnitten und gesammelt werden; die ersteren, die getrifteten Tange, sind jodreicher als die letzteren, die geschnittenen, und daher geschätzter als diese. Nachdem sie an der Sonne getrocknet worden sind, werden sie gewöhnlich in Erdgruben, seltener über Rosten auf Drahtgeflecht verbrannt, und hinterlassen dabei eine zusammengesinterte, halbverglaste Asche, die noch heiss mit Wasser besprengt wird, um sie zu zerklüften, hinterher leicht zerkleinern zu können. Diese Aschen, welche in Schottland und Irland Kelp, in Frankreich Varech oder Varec heissen, enthalten etwa 0·6 bis 0·8 Proc. hauptsächlich mit Alkalimetallen verbundenes Jod, 25 bis 30 Proc. Kalium- und Natriumchlorid, 10 bis 12 Proc. Kaliumsulfat, 6 bis 7 Proc. Alkalicarbonate, 30 bis 40 Proc. Sand und Alkalisilicate. Vor der Entdeckung des Jods wurde aus ihnen hauptsächlich Natriumcarbonat gewonnen; jetzt werden sie in 12 Fabriken bei Glasgow in Schottland, in 2 irischen und 2 französischen Fabriken bei Brest und Cherbourg ausschliesslich zur Jodgewinnung verwendet, nebenbei nur wird etwas Kaliumsalz gewonnen.

In Schottland wird der gröblich zerkleinerte Kelp in eiserne, terrassenförmig neben einander stehende Behälter gebracht, von denen jeder einen doppelten Boden besitzt; der obere ist durchlöchert, zwischen ihm und den unteren befindet sich seitlich ein Abflussrohr mit Hahn. Man übergiesst den Inhalt des ersten Behälters mit Wasser, lässt nach einigen Stunden die Flüssigkeit durch das Abflussrohr in den zweiten Behälter auf neuen Kelp fliessen und füllt den ersten wieder mit Wasser; nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit des zweiten Behälters in den mit neuem Kelp gefüllten dritten Behälter abgelassen, die des ersteren in den zweiten, und so fort, bis die Flüssigkeit alle mit Kelp gefüllten Behälter passirt ist, und seine löslichen Bestandtheile aufgenommen hat. In dieser Weise werden dem Kelp mit möglichst wenigem Wasser seine darin löslichen Theile entzogen; die Rückstände, welche hauptsächlich aus Sand und Alkalisilicaten bestehen, werden zur Glasfabrikation verwendet.

Nachdem die Kelplauge durch mehrtägiges Stehen in grossen Reservoirs geklärt ist, wird sie in gusseisernen, halbkugelförmigen Kesseln zum Sieden gebracht; in dem Grade, als das Wasser verdampft, scheiden sich die gelösten Salze aus, während des Siedens schon schwer lösliches Kaliumsulfat; es wird herausgeschöpft, noch feucht als „plate sulfate“ in den Handel gebracht. Darauf lässt man erkalten, wobei sich eine grosse Menge Kaliumchlorid aus der Lauge scheidet; nachdem es davon getrennt ist, scheidet sich aus ihr bei weiterem Verdampfen Natriumchlorid ab, das in siedendem und kaltem Wasser fast gleich löslich schon während des Siedens der Lauge herausgeschöpft werden kann. Die Lauge scheidet dann weiter beim Erkalten wieder Kaliumchlorid ab, und so wird sie 3 bis 4 Male nach einander eingedampft unter Entfernung des ausscheidenden Natriumchlorids, und abgekühlt unter Entfernung des auskrystallisirten Kaliumchlorids, bis sie das spec. Gewicht 1·33 bis 1·38 besitzt, und nun hauptsächlich neben Alkalijodiden Natriumsulfat, Alkalisulfide, -thiosulfate und -carbonate enthält. Die drei letzten Salze sind nicht ursprünglich in den Tangen gewesen, sondern bei ihrer Verbrennung aus organisch-sauren Alkalisalzen resp. Alkalisulfaten zum Theil unter dem Einfluss der gebildeten Kohle entstanden. Sie müssen, bevor aus der Lauge Jod gewonnen werden kann, zersetzt werden, und das geschieht durch Vermischen derselben mit $^1/_7$ bis $^1/_8$ Vol. Schwefelsäure, die vorher mit Wasser verdünnt worden ist. Unter Entwicklung von Kohlendioxydgas und Wasserstoffsulfidgas entstehen Alkalihydrosulfate, die theils gelöst bleiben, theils auskrystallisiren; an der Oberfläche der Lauge aber scheidet sich ein Schlamm von Schwefel ab, der theils durch Zersetzung von Thiosulfaten und Polysulfiden durch Schwefelsäure, theils durch Zersetzung zwischen gebildeter schwefliger Säure und frei werdendem Wasserstoffsulfid entsteht, gesammelt, getrocknet und zum Verbrauch an Schwefelsäurefabriken abgegeben wird:

$$Na_2CO_3 + 2H_2SO_4 = 2NaHSO_4 + H_2O + CO_2$$

$$\left.\begin{array}{l} Na_2S_2O_3 + 2H_2SO_4 = 2NaHSO_4 + H_2SO_3 + S \\ Na_2S_3 + 2H_2SO_4 = 2NaHSO_4 + H_2S + S_2 \\ 2H_2S + H_2SO_3 = 3H_2O + S_3 \end{array}\right\}$$

Nachdem die Gasentwicklung aus der Mischung aufgehört hat wird sie, von etwa auskrystallisirtem Natriumsulfat getrennt, meistens nach Wollaston's Verfahren auf Jod verarbeitet, zu diesem Zweck mit mehr Schwefelsäure und einer entsprechenden Menge Braunstein vermischt und aus einem eisernen, mit bleiernem Helm bedeckten Kessel destillirt, dessen tubulirter Helm mit mehreren in einander steckenden Vorlagen von Steinzeug verbunden ist. Bei allmäligem Erhitzen dieses Apparates sammeln sich namentlich in den ersten Vorlagen, den Aludeln, Wasser und blättrig-krystallinisches Jod an, in der letzten Vorlage meistens auch weisse, biegsame Nadeln von Jodcyanür, ohne dass es einer besonderen Abkühlung der Vorlage bedarf. Auch Jodchlorür entsteht, da die Jodlauge nicht frei von Chloriden ist, diese beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure Chlor entwickeln, das sich mit dem frei werdenden Jod vereinigt; allein man vermeidet beim Destilliren das Steigen der Temperatur über 100°, um die Bildung von Jodchlorür möglichst zu verhindern, wendet auch nur so viel Braunstein und Schwefelsäure an, als erfahrungsmässig zur Zersetzung der Jodide erforderlich ist, und beendet die Destillation, sobald beim Oeffnen des Tubulus im Helm violette Joddämpfe nicht mehr entweichen. Den hierbei stattfindenden chemischen Vorgang erklärt die S. 237 gegebene Gleichung.

In Cherbourg wird in die mit Schwefelsäure angesäuerte Jodlauge so lange langsam Chlor eingeleitet, bis das darin enthaltene Natrium- und Magnesiumjodid in Natrium- und Magnesiumchlorid umgewandelt, alles Jod frei gemacht ist; dabei wird ein Ueberschuss von Chlor vermieden, damit das frei gemachte Jod sich nicht mit Chlor zu Jodchlorür verbinden kann. Das ausgeschiedene Jod wird von der Flüssigkeit getrennt, mit Wasser abgewaschen, auf porösen Steinplatten an der Luft getrocknet. Die Bildung von Jodchlorür wird bei Destillation einer mit Schwefelsäure angesäuerten, mit Eisenchlorid vermischten Jodlauge (S. 237) ganz vermieden; dabei geht Jod neben Salzsäure in die Vorlage über, aber es tritt kein Chlor auf, mit dem das ausgeschiedene Jod in Berührung kommen könnte. Im Grossen wird aber bis jetzt nach diesem Verfahren Jod nicht gewonnen.

Leicht und schnell ist nach Moride's Vorschlag aus mit Schwefelsäure gemischter Jodlauge mit rauchender Salpetersäure Jod abzuscheiden (S. 236): Man behandelt sie darauf in einem verschliessbaren Rührgefässe mit über 120° siedendem Steinkohlentheeröl, welches das frei gemachte Jod löst, entzieht der bei ruhigem Stehen der Mischung sich obenauf abscheidenden und abzuhebenden Lösung durch Schütteln mit Natronlauge das Jod, und fällt es aus dieser Natriumjodid und Natriumjodat enthaltenden Lösung mit Salzsäure ($5\,NaJ + NaJO_3 + 6\,HCl = 6\,NaCl + 3\,H_2O + 3\,J_2$).

Nach diesen Methoden gewinnt man zwar das Jod der Lauge ohne namhaften Verlust, allein beim Veraschen der Tange findet ein solcher statt, denn die Jodverbindungen verflüchtigen sich zum Theil in hoher Temperatur, oder verlieren beim Verbrennen der Tange einen Theil ihres Jods. Zur Verhütung dieses Verlustes ist von Kemp vorgeschlagen, die Tange gar nicht zu veraschen, sondern sie mit Wasser übergossen gähren zu lassen, darauf die alle Jodverbindungen enthaltende Flüssigkeit abzupressen, mit Salzsäure anzusäuern, mit Chlorkalklösung zu mischen, durch das sich entwickelnde Chlor das Jod frei zu machen und es aus der Mischung durch Stärkmehlbleioxyd, erhalten durch Behandeln von basischem Bleiacetat mit Stärkmehl, zu fällen: aus dem Niederschlag könnte Jod nach einer der angegebenen Methoden gewonnen werden. Auch dieser Weg wird im Grossen selten befolgt.

Ein nicht unbeträchtlicher Theil des im Handel vorkommenden Jods wird aus Mutterlaugen des Chilisalpeters (Natronsalpeters) gewonnen, der in grossen Mengen von Peru in den Handel gebracht wird und nach Krafft durchschnittlich 0·059 bis 0·175 Proc. Jod, hauptsächlich als Natriumjodat, weniger als Natrium- und Magnesiumjodid enthält; alle diese Jodverbindungen bleiben beim Raffiniren des Natronsalpeters, oder bei seiner Umsetzung in Kalisalpeter in den Mutterlaugen gelöst. In diese wird erst Schwefeldioxyd geleitet, bis das Jod des Natriumjodats abgeschieden ist (Gleichung S. 237), dann nach Entfernung desselben Chlor, um das Jod des Natriumjodids zu fällen (Gleichung S. 236). Sämmtliches Jod wird dann auf einem Sandsteinfilter gesammelt, abgewaschen und getrocknet. Neuerdings werden nach Thiercelin die Mutterlaugen des Chilisalpeters statt mit Chlor mit salpetriger Säure behandelt, die man durch Erhitzen eines Gemisches von 1 Th. Kohle mit 5 Th. Chilisalpeter gewinnt. Früher wurden in Tarapaca (Peru) aus den Salpetermutterlaugen jährlich etwa 15000 Kg Jod gewonnen, jetzt ist dort die Jodfabrikation weniger lohnend als früher und daher beschränkt worden. Dagegen lieferten schon 1869 Schottland und Irland 91450, Frankreich 66200 Kg Jod, jetzt wird dort noch mehr producirt.

Das nach der einen oder anderen Methode gewonnene Jod bedarf in der Regel, bevor es in den Handel gebracht werden kann, einer Reinigung. Sie besteht selten nur in einem Abwaschen mit Wasser, Pressen zwischen Papier und Trocknen, häufiger in einer nochmaligen oder mehrmaligen Sublimation. Diese lässt sich ausführen in einer im Sandbade liegenden, mit einer abzukühlenden Vorlage verbundenen Retorte, oder zwischen zwei Porcellanschalen mit geschliffenen Rändern, von denen die eine im Sandbade, die andere umgekehrt auf jener steht; nur muss man zur Gewinnung grosser Jodkrystalle die mit nicht zu kleinen Mengen Jod gefüllten Apparate langsam steigend, überhaupt mässig erhitzen und nur durchaus trocknes Jod der Sublimation unterwerfen. Beim Raffiniren grosser Mengen Jods verwendet man auch irdene Retorten, welche im Sandbade ganz mit Sand umgeben, durch ein gemeinschaftliches Feuer geheizt werden; das Jod schmilzt bald, beginnt zu verdampfen, die Dämpfe gehen in steingutne Vorlagen, die luftdicht mit den Retorten verbunden durch kaltes Wasser abgekühlt werden; sie sind mit Tubulus versehen, in dem ein Glasrohr steckt, durch welches die Luft des Apparates entweichen kann. Die bei langsamer Sublimation sich in den Vorlagen ansammelnden Jodkrystalle sind oft recht lang.

Ganz chlor- und bromfrei soll das Jod auch bei wiederholtem Sublimiren nicht erhalten werden können, nach Stas aber ganz rein werden, wenn man in einer wässrigen 55-procentigen Kaliumjodidlösung so viel Jod löst, als sich darin auflösen kann, die Lösung mit Wasser bis zum Beginn einer Ausscheidung von Jod mischt, sie filtrirt, dazu $^3/_4$ Theil der Wassermenge setzt, die zur Ausscheidung des durch Wasser überhaupt aus der Lösung auszuscheidenden Jods nöthig sein würde; das gefällte Jod wird abfiltrirt, sorgfältig mit Wasser gewaschen, dann neben Calciumnitrat unter einer Glasglocke getrocknet und schliesslich zur Entfernung von allem Wasser und Wasserstoffjodid zweimal nach einander mit je $^1/_{20}$ Th. seines Gewichts gepulvertem Baryt gemischt destillirt. Auch durch Zersetzung des Jodstickstoffs unter Wasser bei 60 bis 65° wird nach Stas reines Jod ausgeschieden.

Jod bildet schwarzgraue, metallglänzende Krystalle, deren Grundform ein Rhombenoctaëder ist; es erscheint im Handel gewöhnlich in weichen, biegsamen, mehr oder weniger zerbrochenen, rhombischen Tafeln, die häufig mit ihren parallelen Flächen verbunden sind, und wenn sehr dünn, das Licht roth durchfallen lassen. Es besitzt 4·948 spec. Gewicht bei 17°, riecht eigenthümlich, chlorähnlich, schmeckt herbe und scharf, wirkt auf den Organismus giftig, färbt die Haut vorübergehend roth; schmilzt bei 113 bis 115°, verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur namentlich in feuchter Luft, destillirt mit Wasserdämpfen über, siedet aber für sich erst bei 175 bis 178°, und bildet dann violetten Dampf. Doch soll nach Stas reines Jod über 200° sieden und intensiv blauen Dampf geben, der nur mit Luft gemengt violett oder violettroth erscheint. Der Joddampf zeichnet sich vor anderen Dämpfen durch sein hohes specifisches Gewicht = 8·619 aus; er wird nach Salet bei einer noch unter Rothgluth liegenden Temperatur leuchtend und sendet dunkelrothes Licht aus, er reizt Augen und Respirationsorgane, verdichtet sich schon bei mässiger Abkühlung wieder zu krystallinischem Jod; fest ist Jod ein Nichtleiter, geschmolzen ein sehr schwacher Leiter der Elektricität.

Jod zerstört Pflanzenfarben nur sehr langsam, bleicht kaum, färbt aber in Lösung Stärkmehl intensiv blau, bildet damit Jodstärkmehl, das sich beim Erhitzen der Mischung entfärbt, bei ihrem Erkalten wieder bläuet, auch bei langem Waschen mit Wasser, oder noch besser mit Weingeist, sein Jod abgiebt.

Nur schwer löst sich Jod in Wasser, es bedarf nach Wittstein 5524 Th. von 10 bis 12° zur Lösung; aber da es ähnlich wie Chlor, nur langsamer, Wasser zersetzt und etwas Wasserstoffjodid bildet, so vermag die bräunlich-gelbe wässrige Lösung mit der Zeit noch etwas mehr Jod zu lösen. Reichlicher als in Wasser löst es sich in Weingeist und Aether mit brauner, in

Chloroform und Benzol mit rothvioletter, in Kohlenstoffsulfid mit violetter Farbe; Chloroform und Kohlenstoffsulfid entziehen es auch seiner wässrigen Lösung, wenn sie mit einigen Tropfen jener Flüssigkeiten durchschüttelt wird. Auch in einigen Salzlösungen ist es reichlicher als in Wasser löslich, z. B. in wässrigen Lösungen von Ammoniumchlorid, Ammoniumnitrat, besonders von Kaliumjodid.

Eine weingeistige Lösung des Jods ist in der Pharm. germanica als

Tinctura Jodi, Jodtinktur, aufgenommen; sie soll 9·09 Proc. Jod enthalten, gesättigt rothbraun aussehen, vorsichtig aufbewahrt werden; sie darf jedoch nicht zu lange aufbewahrt werden, da Jod allmälig mit Weingeist Aethyljodid, Wasserstoffjodid, Aldehyd und Wasser bildet:

$$2\,C_2H_5.OH + J_2 = C_2H_5J + HJ + C_2H_4O + H_2O$$

Solche Zersetzung der Jodtinktur lässt sich durch Nachweisung des Wasserstoffjodids erkennen; da aber Lackmuspapier in Jodlösung sogleich braunroth wird, so ist Wasserstoffjodid darin nicht an einer Röthung des direct hineingetauchten Lackmuspapiers zu erkennen, sondern die Jodtinktur muss zuerst mit blanken Kupferspänen geschüttelt werden, damit sich das Jod mit dem Kupfer vereinigt; darauf wird die Flüssigkeit filtrirt und mit Silbernitrat vermischt, wodurch bei Anwesenheit von Wasserstoffjodid ein blassgelber Niederschlag von in Ammoniak fast unlöslichem Silberjodid entstehen wird.

Zu erkennen ist Jod an seinen eigenthümlichen physikalischen Eigenschaften, namentlich an der blauvioletten Farbe seines Dampfes; in Lösungen ist es daran sicher zu erkennen, dass hinzugefügter Stärkmehlkleister sogleich blaues Jodstärkmehl bildet, und einige Tropfen Chloroform oder Kohlenstoffsulfid mit der Lösung des Jods tüchtig geschüttelt sich bei ruhigem Stehen der Mischung schön violett gefärbt zu Boden senken; äusserst kleine Mengen freien Jods können so nachgewiesen werden. Kommt es in Verbindung mit anderen Elementen vor, so muss es daraus nach einer der oben angegebenen Methoden, z. B. durch Chlorwasser, rauchende Salpetersäure erst frei gemacht werden, um es in der angeführten Weise nachweisen zu können.

Die quantitative Bestimmung des Jods, auch die des Jods im käuflichen Jod, wird sehr genau maassanalytisch nach folgenden Methoden ausgeführt:

Methode von Schwarz: Beruhet darauf, dass Natriumthiosulfat in wässriger Lösung durch Jod in Natriumjodid und Natriumtetrathionat umgewandelt wird, nach Gleichung S. 218.

Es werden dazu gebraucht: Eine wässrige 10procentige Kaliumjodidlösung; eine $\frac{1}{10}$-Normal-Jodlösung, 1 cbcm Lösung = 0·0127 g J, = 0·0248 g $Na_2S_2O_3, 5H_2O$ (S. 216); eine $\frac{1}{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung, 1 cbcm Lösung = 0·0248 g $Na_2S_2O_3, 5H_2O$, = 0·0127 g J (S. 217).

Zur Bestimmung des Jods im käuflichen Jod werden 6·35 g desselben in der genügenden Menge wässriger Kaliumjodidlösung gelöst, die Lösung mit Wasser auf 0·5 l verdünnt. Von dieser Lösung werden 100 cbcm = 1·27 g käufliches Jod, in einem Glaskolben mit so viel aus einer Bürette fliessender $\frac{1}{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung vermischt, bis die Mischung vollständig entfärbt ist; darauf wird nach Zusatz von etwas Stärkmehlkleister aus einer Ausgussbürette so viel $\frac{1}{10}$-Normal-Jodlösung hinzugegossen, bis das überschüssig zugesetzte, durchs käufliche Jod nicht zersetzte Natriumthiosulfat zersetzt ist, in Folge dessen beim Zulassen von Jodlösung blaues Jodstärkmehl entsteht und dieses die Mischung bleibend bläuet. Sind z. B. 100 cbcm Natriumthiosulfatlösung zugesetzt, hinterher 4·5 cbcm Jodlösung verbraucht worden, so sind 100 ÷ 4·5 = 95·5 cbcm Natriumthiosulfatlösung durchs Jod des käuflichen Jods zersetzt; sie entsprechen 95·5 × 0·0127 = 1·21285 g Jod, und da diese in 1·27 g käuflichem enthalten sind, so enthält es, entsprechend der verbrauchten Anzahl cbcm Natriumthiosulfatlösung, 95·5 Proc. Jod nach der Gleichung 1·27 : 1·21285 = 100 : 95·5.

Methode von Bunsen: Beruhet darauf, dass beim Zusammentreffen von Jod mit einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure, die nicht über 0·04 bis 0·05 Proc. dieser Säure enthält, Wasserstoffjodid und Schwefelsäure entstehen ($J_2 + H_2SO_3 + H_2O = 2HJ + H_2SO_4$), die beide in solcher Verdünnung sich nicht wieder wie in concentrirteren Lösungen in Jod, schweflige Säure und Wasser umsetzen (S. 249).

Es werden dazu gebraucht: Eine wässrige 10procentige Kaliumjodidlösung; eine Lösung von 5 g reinem Jod in wässriger Kaliumjodidlösung mit Wasser zu 1 l verdünnt, 1 cbcm = 0·005 g J; eine Mischung von 70 bis 80 cbcm bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Lösung von schwefliger Säure in Wasser mit etwa 10 l Wasser.

Mit der Jodlösung wird die Schwefligsäurelösung zuerst titrirt. Es werden 100 cbcm der letzteren mit etwas Stärkmehlkleister vermischt, und zur Mischung so lange Jodlösung gesetzt, bis die schweflige Säure in Schwefelsäure umgewandelt ist, auf weiteren Zusatz von Jodlösung der Kleister Jodstärkmehl bildet, dieses die Mischung blau färbt. Dann wird die Schwefligsäurelösung mit so viel Wasser verdünnt, dass 4 Vol. derselben genau 1 Vol. Jodlösung entsprechen. Sind z. B. für 100 cbcm Schwefligsäurelösung 30 cbcm Jodlösung verbraucht, so müssen je 100 cbcm Schwefligsäurelösung mit 20 cbcm Wasser zu 120 cbcm gemischt werden, so dass also 1 cbcm Jodlösung = 0·005 g J, = 4 cbcm Schwefligsäurelösung entsprechen.

Zur Bestimmung des Jods im käuflichen Jod werden 5 g desselben in der genügenden Menge Kaliumjodidlösung gelöst; die Lösung wird mit Wasser zu 1 l verdünnt. Von dieser Lösung werden dann 100 cbcm, = 0·5 g käufliches Jod, in einem Glaskolben erst mit überschüssiger Schwefligsäurelösung, dann mit Stärkmehlkleister vermischt und der Ueberschuss der ersteren mit titrirter Jodlösung in derselben Weise wie vorhin angegeben zurücktitrirt. Sind z. B. 400 cbcm Schwefligsäurelösung, hinterher 10 cbcm Jodlösung verbraucht worden, so entsprechen letztere 40 cbcm Schwefligsäurelösung, und es sind von dieser nur 400 ÷ 40 = 360 cbcm durch das in 0·5 g käuflichem Jod enthalten gewesene Jod zersetzt worden. 360 cbcm Schwefligsäurelösung entsprechen aber 0·45 g J nach der Gleichung 4 : 360 = 0·005 : 0·45, und da dieses in 0·5 g käuflichem Jod enthalten war, so enthält es 90 Proc. reines Jod nach der Gleichung 0·5 : 0·45 = 100 : 90.

Die Bestimmung ist genau, wenn die leicht sich verändernde Schwefligsäurelösung frisch bereitet und titrirt worden ist.

Mit der Bestimmung der Jodmenge im käuflichen Jod ist seine wichtigste Prüfung ausgeführt; allein es kann auch wünschenswerth sein, die Art der es verunreinigenden Stoffe kennen zu lernen; Wanklyn hat darin durchschnittlich 10·2 Proc. Wasser, 0·5 Proc. Chlor gefunden, es sind andere absichtlich zugesetzte Stoffe darin angetroffen; man hat es also zu prüfen. Auf Wasser: Es kann nicht durch den Gewichtsverlust bestimmt werden, den Jod beim Erwärmen erleidet, weil dieses selbst dabei sich theilweis verflüchtigen würde; es muss zuvor in eine beim Erwärmen nicht flüchtige Verbindung übergeführt werden. Eine gewogene Menge des zu prüfenden Jods wird mit einer gewogenen, etwa doppelt so grossen Menge Quecksilber mit Weingeist befeuchtet in einem Porcellanmörser innig verrieben, darauf das Gemenge von Quecksilberjodür und Quecksilber bei 100° erwärmt, bis es nicht mehr an Gewicht verliert: Gewicht des angewandten Jods und Quecksilbers ÷ Gewicht des ausgetrockneten Gemenges = Gewicht des in der abgewogenen Menge Jod enthalten gewesenen Wassers. Auf Jodcyanür (JCy): Es ist zuerst von Meyer im käuflichen Jod aufgefunden, Klobach erhielt beim Raffiniren von Jod 0·937 Proc. Jodcyanür; es ist an seinem zu Thränen reizenden Geruch zu erkennen, sublimirt bei vorsichtigem, gelindem Erhitzen des Jods im Glasröhrchen in weissen Prismen, ist in Wasser löslich. Uebergiesst man das zu prüfende Jod mit etwas Wasser, filtrirt, setzt zu dem Jodcyanür enthaltendem Filtrat Kalilauge, so bilden sich Kaliumcyanid, auch -jodid und -jodat. Wird nun in diesem Filtrat Kaliumcyanid dadurch nachgewiesen, dass es beim Mischen mit Eisenoxydulsulfat, einer Spur Eisenchlorid und etwas überschüssiger Salzsäure Berlinerblau ausscheidet, so ist damit die Anwesenheit von Jodcyanür im Jod nachgewiesen. Auf Jodchlorür (JCl): Dieses zersetzt sich mit Wasser in Jod, Jodsäure und Wasserstoffchlorid ($5\,JCl + 3\,H_2O = 2\,J_2 + HJO_3 + 5\,HCl$). Das darauf zu prüfende Jod wird in einer wässrigen Lösung von Ammoniumsulfit gelöst, und die Lösung mit Silbernitrat gemischt, bis dieses keinen Niederschlag mehr erzeugt. War das Jod rein, so fällt nur Silberjodid, war Jodchlorür darin, so wird neben Silberjodid auch Silberchlorid ausgefällt, von denen ersteres kaum, letzteres leicht in Ammoniak löslich ist. Wird daher der abfiltrirte Niederschlag mit Ammoniaklösung übergossen, die Mischung filtrirt, und das Filtrat mit Salpetersäure im Ueberschuss versetzt, so wird bei vorhanden gewesenem Jodchlorür Silberchlorid sich ausscheiden. Enthält das Jod gleichzeitig Jodcyanür, so scheidet sich mit dem Silberchlorid allerdings auch Silbercyanid aus. Die hierbei stattfindenden Processe drücken folgende Gleichungen aus:

$$
\begin{array}{rcl}
J_2 + (NH_4)_2SO_3 + H_2O & = & (NH_4)_2SO_4 + 2\,HJ \\
JCl + (NH_4)_2SO_3 + H_2O & = & (NH_4)_2SO_4 + HJ + HCl \\
JCy + (NH_4)_2SO_3 + H_2O & = & \underline{(NH_4)_2SO_4 + HJ + HCy} \\
\text{Dazu } AgNO_3 & = & \underbrace{AgJ} + \underbrace{AgCl + AgCy} \\
\text{In } NH_3 & = & \text{unlöslich.} \qquad \text{löslich.} \\
\text{Zur Lösung } HNO_3 & = & \qquad\qquad \underbrace{AgCl + AgCy}_{\text{unlöslich.}}
\end{array}
$$

Auf **Kohle, Graphit, Blei**: Sie werden beim Erhitzen des darauf zu prüfenden Jods sich nicht verflüchtigen, auch nicht wie reines Jod in Weingeist sich lösen.

Verbindungen des Jods. Im Allgemeinen vereinigt sich Jod nicht so leicht wie Chlor mit anderen Elementen, dennoch verbindet es sich mit einigen direct, beim Verreiben mit Quecksilber zu Quecksilberjodür, bei Berührung mit Eisen oder Zink unter Wasser zu Eisen- oder Zinkjodür, beim Erwärmen mit Schwefel zu Schwefeljodür, beim Eintragen in eine Phosphorlösung mit Phosphor zu Phosphorjodür und Phosphorjodid, beim Zusammentreffen seines Dampfes mit Wasserstoff in hoher Temperatur zu Wasserstoffjodid u. s. w. Mit anderen Elementen lässt es sich durch wechselseitige Umsetzung ihrer Verbindungen mit Jodverbindungen vereinigen, beim Mischen von Eisenjodürlösung mit Kaliumcarbonat entsteht Kaliumjodid, von Kaliumjodidlösung mit Silbernitrat fällt Silberjodid. Die Verbindungen des Jods mit Metallen sind Haloidsalze, das Jod gehört zu den Halogenen (S. 219).

Mit **Wasserstoff** verbindet sich Jod nur in einem Verhältniss zu **Wasserstoffjodid, Jodwasserstoff**, HJ. Es ist ein in der Natur bisher nicht aufgefundenes Gas, entsteht, wenn Wasserstoffgas und Joddämpfe durch glühende Röhren streichen, besonders bei Gegenwart von Platinschwamm, oder wenn beide mit Glasstückchen zusammen in Röhren eingeschlossen auf 440° erhitzt werden. Es vereinigt sich 1 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Joddampf zu 2 Vol. Wasserstoffjodid, oder 1 Gew.-Th. Wasserstoff und 127 Gew.-Th. Jod zu 128 Gew.-Th. Wasserstoffjodid. Wie Chlor entzieht auch Jod einigen Wasserstoffverbindungen den Wasserstoff. Aus **Wasser und Jod** entsteht weder im Sonnenlicht, noch bei gemeinschaftlichem Durchgange ihrer Dämpfe durch glühende Röhren Wasserstoffjodid; aber es entsteht, wenn Jod und Wasser zugleich mit oxydirbaren Stoffen zusammen kommen, die den Sauerstoff des Wassers aufnehmen, so wenn Jod unter Wasser mit **Phosphor** zusammentrifft neben phosphoriger Säure ($3 J_2 + P_2 + 6 H_2O = 6 HJ + 2 H_3PO_3$), wenn es in eine wässrige Lösung von **unterphosphoriger Säure** eingetragen wird neben phosphoriger Säure ($J_2 + H_3PO_2 + H_2O = 2 HJ + H_3PO_3$), auf eine verdünnte wässrige Lösung von **schwefliger Säure** einwirkt neben Schwefelsäure ($J_2 + H_2SO_3 + H_2O = 2 HJ + H_2SO_4$), oder mit wässriger

Arsentrioxydlösung zusammen kommt neben Arsensäure ($2J_2 + As_2O_3 + 5H_2O = 4HJ + 2H_3AsO_4$).

Leichter als dem Wasser entzieht Jod Wasserstoff dem Wasserstoffphosphid unter Bildung von Phosphorjodür ($5J_2 + 2H_3P = 6HJ + P_2J_4$) und dem Wasserstoffsulfid bei Gegenwart von Wasser unter Abscheidung von Schwefel ($2J_2 + 2H_2S = 4HJ + S_2$).

Anders wie Chloride verhalten sich Jodide gegen concentrirte Schwefelsäure; erstere geben damit Sulfate und Wasserstoffchlorid, letztere auch erst Sulfate und Wasserstoffjodid, aber dieses wird durch die concentrirte Schwefelsäure weiter zersetzt unter Bildung von Wasser, Schwefeldioxyd und Jod:

$$\alpha.\quad 2NaJ + 2H_2SO_4 = 2NaHSO_4 + 2HJ$$
$$\beta.\quad 2HJ + H_2SO_4 = 2H_2O + SO_2 + J_2$$

So concentrirt setzt sich das entstehende Schwefeldioxyd mit dem frei gewordenen Jod nicht wieder in Schwefelsäure und Wasserstoffjodid um (S. 245); es lässt sich nur aus verdünnten Jodidlösungen mittelst Schwefelsäure Wasserstoffjodid bilden, dann bleibt es aber gelöst.

Gewöhnlich wird Wasserstoffjodid durch Zersetzung von Phosphorjodid mit Wasser dargestellt; es ist dazu aber nicht nöthig erst Phosphorjodid für sich darzustellen, es lassen sich Darstellung und Zersetzung desselben vereinigen: Man bringt in eine tubulirte, mit einem aufrecht stehenden Kühlapparat verbundene Retorte 1 Th. amorphen Phosphor und 15 Th. Wasser, setzt dazu erst unter Abkühlung der Retorte in kleinen Portionen 20 Th. Jod hinzu, erwärmt dann die Retorte sehr gelinde und so lange, bis die Entwicklung von Gas vorbei ist. Nach der Gleichung

$$\underbrace{P_2}_{\substack{62\\(1)}} + \underbrace{5J_2}_{\substack{1270\\(20{\cdot}5)}} + \underbrace{8H_2O}_{\substack{144\\(2{\cdot}3)}} = \underbrace{10HJ}_{\substack{1280\\(20{\cdot}6)}} + 2H_3PO_4$$

geben 1 Th. Phosphor und 20·5 Th. Jod 20·6 Th. Wasserstoffjodidgas, Phosphorsäure bleibt zurück neben überschüssigem Wasser, das aber doch zur vollständigen Umwandlung des Jods in Wasserstoffjodid anzuwenden ist.

Auch nach Millon's Angaben ist Wasserstoffjodidgas leicht zu entwickeln: Man bringt 1 Th. Phosphor mit 14 Th. Kaliumjodid und wenig Wasser in einen mit Gasleitungsrohr versehenen

Glaskolben, fügt nach und nach 20 Th. Jod hinzu, erwärmt darauf den Kolben, kühlt ihn bei zu rascher Gasentwicklung, erwärmt und kühlt ihn abwechselnd, bis das Wasserstoffjodidgas ausgetrieben ist; im Rückstande ist Kaliumphosphat:

$$P_2 + 5J_2 + 4KJ + 8H_2O = 14HJ + 2K_2HPO_4$$

Das entwickelte Wasserstoffjodidgas muss sogleich verwendet, oder unter einer Glasglocke über Quecksilber aufgesammelt werden; es lässt sich nicht über Wasser aufsammeln und aufbewahren, weil es von ihm absorbirt wird.

Wasserstoffjodid ist ein farbloses, beim Einathmen erstickend wirkendes, dem Wasserstoffchlorid ähnlich riechendes Gas von 4·375 spec. Gew.; es röthet feuchtes Lackmuspapier stark, bildet an der Luft mit deren Wasserdampf sich verbindend weisse Nebel, ist nicht brennbar, unterhält auch die Verbrennung nicht. Es wird unter einem Druck von 2 Atm. bei — 17·8°, von 4 Atm. bei 0°, von 5·8 Atm. bei 15·5° zu einer gelblichen Flüssigkeit condensirt, die bei — 55° eisähnlich erstarrt. Es zersetzt sich beim Erhitzen mit steigender Temperatur immer mehr in seine Elemente, wird mit Sauerstoff gemengt in Glühhitze unter Bildung von Jod und Wasser zersetzt; concentrirte Schwefelsäure scheidet daraus Jod aus (S. 249), Schwefel, Chlor, Brom vereinigen sich mit seinem Wasserstoff, machen Jod frei und verbinden sich späterhin auch mit ihm; viele Chlorverbindungen, z. B. Schwefel- und Phosphorchlorür zersetzen es unter Bildung von Jodverbindungen und Wasserstoffchlorid.

Von Wasser wird Wasserstoffjodid reichlich aufgenommen; eine wässrige Wasserstoffjodidlösung ist die in der Pharm. germ. nicht aufgenommene, aber zur Darstellung von Jodpräparaten zuweilen anzuwendende

Jodwasserstoffsäure, Acidum hydrojodicum. Sie kann durch Einleiten von Wasserstoffjodidgas in Wasser von 0° sehr concentrirt, von 2·0 spec. Gew., erhalten werden. Solche Säure entwickelt beim Erwärmen bis 55° reichlich Wasserstoffjodidgas, dann steigt ihre Temperatur sehr rasch auf 127°, und bei dieser Temperatur destillirt die Säure von 1·7 spec. Gew. (de Luynes) mit 57·7 Proc. Wasserstoffjodid (Topsöe) über. So concentrirt braucht aber die Säure für viele Zwecke, z. B. zur Darstellung von Salzen nicht zu sein, leichter und vortheilhafter stellt man sie dazu nach M. Pettenkofer's Vorschlag dar: Zu 1 Th. Phosphor, welcher in einer Schale mit 24 Th. Wasser von 60 bis 70° übergossen ist, werden unter Umrühren 2 Th. Jod gesetzt, wobei erst Phosphorjodür entsteht, das durch Wasser aber gleich in Phosphorsäure, phosphorige Säure und Wasserstoffjodid zersetzt wird. Nach kurzer Zeit wird die wässrige Lösung vom ungelösten Phosphor abgegossen in ein Gefäss, das noch 14 Th. Jod enthält; sie löst davon in dem Maase auf, als sie Wasserstoffjodid enthält, wird nach einiger Zeit wieder in die Schale auf den Phosphor gegossen und damit in Berührung gelassen, bis sie fast farblos erscheint, ihr Jod wieder in Wasserstoffjodid umgewandelt ist. Dann wird sie abwechselnd auf das noch ungelöste Jod und auf den noch vorhandenen Phosphor gegossen, bis alles Jod gelöst und in Wasserstoffjodid verwandelt worden ist; Process S. 249. Die vom Phosphor abfiltrirte Flüssigkeit, eine Lösung von Wasserstoffjodid, Phosphorsäure und phosphoriger Säure, wird schliesslich bis zur Syrupsdicke abdestillirt und eine fast farblose Jodwasserstoffsäure erhalten, die gewöhnlich 1·39 bis 1·4 spec. Gew. besitzt. Wird bei der Destillation die Vorlage gewechselt, wenn der Siedpunkt der Säure auf 127° gestiegen ist, so geht bei dieser Temperatur constant siedend eine Säure von 1·7 spec. Gew. über.

Nach Gay-Lussac wird zur Gewinnung von Jodwasserstoffsäure Wasserstoffsulfid auf Jod unter Wasser wirken gelassen (S. 249). Leicht hüllt dabei der ausscheidende Schwefel das nicht so schnell sich lösende Jod so ein, dass es fast nicht mehr vom Wasser und der entstehenden Jodwasserstoffsäure gelöst, in Jodwasserstoffsäure nicht umgewandelt werden kann. Es ist daher gut, erst nur wenig zerriebenes Jod mit Wasser zu übergiessen, langsam Wasserstoffsulfid hinzuzuleiten, bis es unter Abscheidung von Schwefel als Wasserstoffjodid gelöst ist, dann mehr Jod zuzusetzen, das sich in der gebildeten Jodwasserstoffsäure löst, rascher Wasserstoffsulfidgas einzuleiten, und in Zwischenräumen so lange Jod hinzuzufügen, bis die Einwirkung des Wasserstoffsulfids auf das gelöste Jod in Folge zunehmender Concentration der Säure langsamer erfolgt. Meistens wird eine so dargestellte, möglichst bei Luftabschluss vom Schwefel abzufiltrirende Jodwasserstoffsäure 1·3 spec. Gew. haben und braucht nicht destillirt zu werden. Von Winkler ist vorgeschlagen, das Wasserstoffsulfidgas in eine unter Wasser befindliche nicht gesättigte Lösung von Jod in Kohlenstoffsulfid zu leiten, in dem sich der ausscheidende Schwefel sogleich lösen kann, während das entstandene Wasserstoffjodid ins Wasser übergeht; allein dieser Vorschlag verdient wenig Beachtung, weil die Bildung von Wasserstoffjodid, die nur an der Grenze beider Flüssigkeiten erfolgt, sehr langsam stattfindet, auch der ausscheidende Schwefel nur schwer im Kohlenstoffsulfid sich löst.

Jodwasserstoffsäure ist eine farblose, wenn nicht zu verdünnt, stechend riechende, stark sauer schmeckende und reagirende Flüssigkeit, die an der Luft raucht; sie löst leicht das daraus durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft frei gewordene Jod und färbt sich in Folge dessen braun. Das Verhalten concentrirter Säure beim Destilliren ist schon S. 250 erwähnt, verdünnte Säure giebt beim Erhitzen zuerst fast nur Wasser ab, erst bei 127° constant siedende Säure. Den Gehalt der Jodwasserstoffsäure an Wasserstoffjodid bei 12 bis 14° und verschiedenem specifischen Gewicht bestimmte Topsöe:

Spec. Gew.	Proc. HJ.	Spec. Gew.	Proc. HJ.	Spec. Gew.	Proc. HJ.
1·017	2·286	1·253	28·41	1·542	49·13
1·052	7·019	1·274	30·20	1·572	50·75
1·077	10·15	1·309	33·07	1·603	52·43
1·095	12·21	1·347	36·07	1·630	53·93
1·102	13·09	1·382	38·68	1·674	56·15
1·126	15·73	1·413	40·45	1·696	57·28
1·164	19·97	1·451	43·39	1·703	57·42
1·191	22·63	1·486	45·71	1·706	57·64
1·225	25·86	1·528	48·22	1·708	57·74

Jodwasserstoffsäure ist wie Salzsäure die wässrige Lösung einer einbasischen Säure, die mit mehreren Metallen, vielen Metalloxyden und -Hydroxyden Jodüre und Jodide bildet.

Zu erkennen ist Jodwasserstoffsäure an ihrem Verhalten gegen folgende Reagentien: Silbernitrat fällt aus ihrer Lösung blassgelbes Silberjodid, das in Ammoniak fast, in verdünnter Salpetersäure ganz unlöslich ist, nach dem Abfiltriren und Trocknen bei mässigem Erhitzen unzersetzt schmilzt; Palladiumchlorür fällt daraus schwarzes, in Salpetersäure unlösliches Palladiumjodür, Bleiacetat gelbes, in Wasser unlösliches, in Kaliumjodidlösung oder Natronlauge lösliches Bleijodid. Wird die verdünnte wässrige Lösung der Jodwasserstoffsäure oder eines ihrer Salze mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure, oder mit wenig Chlorwasser vermischt, so färbt sich die Mischung durch freigewordenes Jod mehr oder weniger gelbbraun, Stärkmehlkleister färbt sie dann blau, oder einige damit geschüttelte Tropfen Chloroform oder Kohlenstoffsulfid färben sich violettroth.

Die quantitative Bestimmung der Jodwasserstoffsäure wird wie die der Salzsäure ausgeführt (S. 230), wie diese in Silberchlorid, wird jene in Silberjodid verwandelt, dieses vom Filter in einen gewogenen Tiegel gebracht, das Filter bei möglichst niedriger Temperatur verbrannt, damit sich kein Silberjodid verflüchtigen kann; eine Reduction des am Filter haftenden Silberjodids tritt hierbei nicht ein, weshalb die Filterasche nicht mit Salpetersäure und Jodwasserstoffsäure befeuchtet zu werden braucht. Sämmtliches Silberjodid wird dann geschmolzen, der Tiegel gewogen. Das Mehrgewicht des Tiegels ÷ Gewicht der Filterasche = Gewicht des Silberjodids, von dem 100 Th. = 54·46 Th. Wasserstoffjodid entsprechen.

Zu prüfen ist die Jodwasserstoffsäure auf Salzsäure und Bromwasserstoffsäure: Ist sie mit Salzsäure verunreinigt, so wird ihre wässrige Lösung mit Silbernitrat einen Niederschlag von Silberjodid und Silberchlorid geben, von denen sich letzteres beim Uebergiessen des Niederschlages mit Ammoniak löst, und aus der filtrirten Lösung durch überschüssige Salpetersäure wieder gefällt wird; ist ihr Bromwasserstoffsäure beigemischt, so wird aus ihrer wässrigen Lösung, nachdem daraus durch Palladiumchlorür das Jod als Palladiumjodür gefällt ist, durch Chlorwasser Brom freigemacht, und dieses einige hinzugesetzte und damit durchgeschüttelte Tropfen Chloroform gelb färben.

Mit Chlor verbindet sich Jod direct in zwei Verhältnissen: Jodchlorür, JCl, ist flüssig und fest bekannt; das flüssige entsteht beim Zusammentreffen von Chlor mit trocknem Jod, geht aber, wenn mehr Chlor dazutritt, in Jodchlorid über, ist auch in einer Lösung des Jods in Königswasser enthalten; eine dunkelrothbraune, nach Chlor und Jod riechende, zusammenziehend schmeckende, leicht flüchtige, die Augen reizende, bei 100° siedende Flüssigkeit von 3·22 spec. Gew., die sich in Wasser unter Bildung von Jodsäure, Wasserstoffchlorid und Ausscheidung von Jod, in Weingeist und Aether unverändert löst. Das feste Jodchlorür, welches sich aus dem flüssigen beim Aufbewahren allmälig ausscheidet, bildet hyacinthrothe, glänzende, prismatische Krystalle, die bei 25° schmelzen. Jodchlorid, JCl_3, entsteht beim Einwirken von überschüssigem Chlor auf gelinde erhitztes

Jod, bildet gelbe, zähe Krystalle, die in der Luft bei 25° schmelzen, dabei in Chlorür und Chlor zerfallen, in Chlorgas, oder unter Druck erst in höherer Temperatur sich ebenso zersetzen, die unzersetzt in Wasser, Weingeist und Aether löslich sind. Andere Jodchlorverbindungen sind nicht sicher bekannt. Kämmerer hatte einmal kleine rothe Krystalle in lange aufbewahrtem flüssigen Jodchlorür gefunden, welche Jodtetrachlorid, $J\,Cl_4$, sein sollten; wahrscheinlich ist die Bildung, aber gleich folgende Zersetzung eines Jodpentachlorids, $J\,Cl_5$, beim Einleiten von Chlor in Wasser, in dem $\frac{1}{20}$ Th. Jod suspendirt ist, bis es gelöst und die Flüssigkeit farblos geworden ist.

Brom. Bromum.

B́r. 80.

Ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Element, ist 1826 von Balard im Wasser des Mittelländischen Meeres aufgefunden, und zwar in der Mutterlauge des Salzes, welches daraus bei seinem Verdampfen auf einer Saline zu Montpellier erhalten war. Es wurde von ihm näher untersucht und beschrieben, wegen seines unangenehmen Geruchs Brom (βρῶμος, Gestank) genannt, nach seiner Aehnlichkeit im chemischen Verhalten mit Chlor und Jod wie diese zu den Halogenen gezählt; später untersuchten es Liebig, Löwig, Stas, es wurde an vielen Orten aufgefunden, in grösserer Menge und Reinheit dargestellt, bald ausschliesslich fabrikmässig gewonnen.

Wie Chlor kommt auch Brom nie frei, sondern stets mit Metallen verbunden in der Natur vor; es ist sehr verbreitet, ein fast steter Begleiter der Chlorverbindungen, aber überall tritt es in weit geringerer Menge als Chlor auf. Mit Natrium, Calcium, vor allem mit Magnesium verbunden findet es sich wohl in jedem Meerwasser, wegen der Leichtlöslichkeit dieser Verbindungen hauptsächlich in grösserer Menge in den Mutterlaugen des aus Meerwasser gewonnenen Salzes. Verhältnissmässig viel Bromverbindungen enthält das Wasser des Todten Meeres, in dem nach Terreil an der Oberfläche 0·018 bis 0·457 Proc., in 300 m Tiefe 0·709 Proc. Brom vorkommen. Aus dem Meerwasser nehmen die darin lebenden Pflanzen und Thiere wie Jod-, auch

Bromverbindungen auf, hinterlassen sie bei ihrer Verbrennung in der Asche; so findet sich Brom im Varec (S. 238), in der Asche verschiedener Fucusarten, in Schwämmen, Häringen, im Leberthran. Doch Brom ist nicht nur im Meerwasser gefunden, auch in Mineralwässern, z. B. in denen von Kreuznach, Aachen, Ems, Nauheim, Fachingen, Homburg v. d. Höhe, Soden, Kissingen, Wiesbaden, Colberg, Sulz, ferner in Mutterlaugen vieler Salinen, den Salzsoolen von Nauheim, Karlshafen, Halle, Hallstadt, Hall in Tyrol, Ischl, Schönebeck, Salzgitter. Bromreiche Quellen sind in Tarentum, Sligo, Natrona in Pennsylvanien, in Pomeroy, Ohio und Kanawha in West-Virginien entdeckt, es sind 1869 und 1870 aus ihnen jährlich schon 62500 Kg Brom gewonnen. Nach Marchand ist in jedem in der Natur vorkommenden Wasser Brom enthalten, auch in Süsswasserorganismen, im Regenwasser und Schnee. Es kommt ferner im Steinsalz vor, in verhältnissmässig grosser Menge im Abraumsalz des Stassfurter Salzlagers, im Chilisalpeter, in schlesischen Zinkerzen und Steinkohlen, oft sogar in dem aus letzteren gewonnenen Gaswasser und dem käuflichen Salmiak, in den Efflorescenzen der Spalten des brennenden Berges bei Duttweiler, in gewissen französischen Phosphoriten neben Jod, in einigen seltenen mexicanischen Mineralien, dem Bromyrit (Silberbromid) und Embolit (Silberchloridbromid); auch in der Sonnenatmosphäre ist es spectralanalytisch von Young entdeckt.

Brom wird aus seinen Verbindungen frei gemacht: Durch Chlor, welches Bromide in Chloride verwandelt ($MgBr_2 + Cl_2 = MgCl_2 + Br_2$); das Chlor kann in der Lösung der Bromverbindungen gleich durch Zusatz von Salzsäure und Braunstein entwickelt werden, aber es muss ein Ueberschuss von Chlor vermieden werden, weil sonst mit ihm das frei werdende Brom sich verbinden würde. Concentrirte Schwefelsäure macht aus Bromiden auch Brom frei, denn das zuerst entstehende Wasserstoffbromid reducirt zum grössesten Theil die Schwefelsäure zu Schwefeldioxyd unter Abscheidung von Brom ($MgBr_2 + 2H_2SO_4 = 2H_2O + SO_2 + MgSO_4 + Br_2$). Vollständiger wird Brom frei beim Erhitzen bromhaltiger Lösungen zusammen mit Schwefelsäure und Braunstein, z. B. von Kaliumbromidlösungen:

$$2KBr + 3H_2SO_4 + MnO_2 = Br_2 + 2H_2O + 2KHSO_4 + MnSO_4$$

Auch Bromsäure giebt Brom, wenn sie mit Schwefeldioxyd ($2HBrO_3 + 5SO_2 + 4H_2O = 5H_2SO_4 + Br_2$), oder Wasserstoffsulfid ($2HBrO_3 + 5H_2S = 6H_2O + S_5 + Br_2$) zusammentrifft; doch muss ein Ueberschuss von beiden vermieden werden, da sie freies Brom in Wasserstoffbromid umwandeln, das Schwefeldioxyd unter Wasserzersetzung und Bildung von Schwefelsäure ($Br_2 + SO_2 + 2H_2O = 2HBr + H_2SO_4$), das Wasserstoffsulfid unter Abscheidung von Schwefel ($Br_2 + H_2S = 2HBr + S$). Beim Einwirken von Wasserstoffbromid auf Bromsäure wird das Brom beider Säuren frei ($HBrO_3 + 5HBr = 3H_2O + 3Br_2$). Aehnlich verhalten sich die Bromate; sie geben beim Einwirken vieler Säuren neben Sauerstoff auch Brom, weil die erst frei gewordene Bromsäure sich in diese zersetzt.

Im Grossen wird Brom aus Mutterlaugen der Salze gewisser Salinen, auch der des Wassers vom Todten Meere, seit 1865 in grosser Menge aus Mutterlaugen der bei Stassfurt über dem Steinsalz lagernden sogenannten Abraumsalze gewonnen. Balard leitete zuerst in die von krystallisirbaren Salzen möglichst befreite Mutterlauge eine eben genügende Menge Chlor, um Brom daraus frei zu machen, schüttelte darauf das Ganze mit Aether, der das Brom aufnahm, hob diesen dann von der Mutterlauge ab und schüttelte ihn mit Kalilauge, in welche das Brom als Kaliumbromid und Kaliumbromat überging ($3Br_2 + 6KOH = 5KBr + KBrO_3 + 3H_2O$). Nach dem Verdampfen dieser Lösung wurde der Rückstand mit Braunstein und Schwefelsäure versetzt destillirt, das dabei frei werdende Brom in kaltes Wasser geleitet, in dem es sich verdichtete, und dann dasselbe zur Entwässerung über Calciumchlorid rectificirt. Diese wegen der Verwendung von Aether im Grossen sehr kostspielige Methode wurde bald aufgegeben; man entwickelte das Chlor in der bromhaltigen Mutterlauge selbst und destillirte zugleich das Brom ab. In den Salinen zu Schönebeck, Artern, Neusalzwerk wird die von krystallisirbaren Salzen befreite Mutterlauge auf 1·38 spec. Gewicht verdampft, dann wieder auf 25° abgekühlt um noch Magnesiumchlorid auskrystallisiren zu lassen. Von diesem getrennt wird die Mutterlauge in einem Sandsteinapparat, ähnlich dem zur Chlorentwicklung im Grossen dienenden, mit der nöthigen Menge Braunstein und Salzsäure gemischt, durch hinzugeleiteten Dampf erhitzt und der sich entwickelnde Bromdampf durch ein von aussen durch Wasser abgekühltes bleiernes, besser thönernes Schlangenrohr geleitet; dadurch wird er condensirt, es sammelt sich in vorgelegten zweihalsigen Woulff'schen Flaschen flüssiges Brom an.

Früher wurde so auch Brom aus den Mutterlaugen der Stassfurter Abraumsalze dargestellt, jetzt aber verfährt man in folgender Weise: Die mit Braunstein und Schwefelsäure gemischte brom- und chlorhaltige Mutterlauge wird aus würfelförmigen Steingefässen destillirt, welche bei 3 cbm Capacität aus einem Stück bestehen, mit eisernen Reifen umgeben sind. Der in nussgrossen Stücken anzuwendende Braunstein liegt innen auf einer durchlöcherten Platte von demselben Stein, in der oberen Deckplatte aber sind Oeffnungen zum Eintragen der Materialien, Einströmen des Wasserdampfes und Ausströmen der Bromdämpfe. Ist der Apparat beschickt, sind die Fugen in der oberen Platte des Apparates mit Thon verstrichen, so lässt man Dampf einströmen und es entweichen bald Bromdämpfe durch ein eingefügtes Bleirohr, oder eine steinzeugene, von kaltem Wasser umgebene Schlange, deren unteres Ende in die mittlere Tubulatur einer 8 l fassenden dreihalsigen Woulff'schen Flasche mündet, in der sich das flüssige Brom unter Wasser ansammelt. In der einen seitlichen Tubulatur der Woulff'schen Flasche steckt ein Heber, mit dem das über dem Brom sich ansammelnde Wasser aus der Flasche gehoben werden kann, in der andern ein doppelt knieförmig gebogenes Glasrohr, dessen einer Schenkel bis auf den Boden eines mit Eisenbohrspänen und Wasser gefüllten eisernen Gefässes reicht, durch welche nicht condensirte Bromdämpfe zu dem Eisen gelangen und sich mit ihm verbinden. Eisenbromür und Bromwasser dieser Gefässe gelangen später wieder in die Destillirapparate. Bei der Destillation geht zuerst nur Brom über, später auch Bromchlorür, endlich nur Chlor und Wasserstoffchlorid; die Destillation wird beim Auftreten der an der Farbe zu erkennenden Bromchlorürdämpfe unterbrochen.

Das gewonnene Brom bedarf gewöhnlich einer Reinigung, da es Chlor, oft auch Jod und Cyan enthält, selbst dann, wenn man, wie in Stassfurt, gegen Ende der Destillation das Brom in den Vorlagen etwas warm werden, und dadurch das meiste Bromchlorür in die vorgelegten Eisengefässe treten lässt. Die Reinigung besteht in einer Rectification aus Glasretorten, die im Sandbade liegen, mit gläsernen Vorlagen dicht verbunden sind. In Stassfurt haben die Retorten 15 l Inhalt; dort wird das erste chlorhaltige wässrige Destillat entfernt und wieder in den Destillirapparat gegeben, das nachfolgende Brom aber aus den Vorlagen in 2·5 Kg fassende Flaschen gegossen, die in Holzkästen gestellt sind, durch die der grosse Fabrikschornstein einen starken Luftstrom saugt. Eine Reinigung des Rohbroms wird auch durch fractionirte Rectification über Calciumchlorid erreicht, ganz chlor- und jodfreies Brom daraus gewonnen, wenn es erst zur Entfernung von Bromchlorür mit Wasser und kleinen Mengen Aether gewaschen, dann zur Entfernung von Jod mit dünnem Stärkmehlkleister durchgeschüttelt, schliesslich zur Entfernung von Wasser über Calciumchlorid rectificirt wird. Chlor wird ihm auch nach Falières durch Schütteln mit wenig Kaliumbromidlösung unter Bildung von Kaliumchlorid entzogen.

Brom ist bei gewöhnlicher Temperatur eine bei auffallendem Lichte dunkelbraunrothe, bei durchfallendem hyacinthrothe Flüssigkeit von 2·99 spec. Gew. bei 15° (Löwig), von 3·187 spec. Gew. bei 0° (Pierre). Es riecht unangenehm, an Chlor erinnernd, reizend, schmeckt scharf brennend, widrig, wirkt auf die Haut gebracht ätzend; wird bei — 24·5° in eine rothbraune, halbmetallisch glänzende Masse verwandelt, die bei — 12° noch fest bleibt (v. Baumhauer). Schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig siedet es bei 59·5 bis 59·75° bei 751 mm Druck (Bolac und Groves) und giebt gelbrothen Dampf von 5·54 spec. Gew., der die Respirationsorgane reizt, eine Flamme grün färbt. Brom wirkt auf den thierischen Organismus giftig, erzeugt in grösseren Mengen Husten, Beklemmung, Schwindel, Kopfweh; seine Wirkung wird durch Einathmen von Ammoniak oder Weingeistdampf geschwächt. Ist ein Nichtleiter der Elektricität.

Brom entzieht organischen Verbindungen oft Wasserstoffatome, tritt dann nicht selten an deren Stelle, aber wirkt auch weiter zersetzend ein. Unter gelber Färbung zerstört es Holz, Kork, Pflanzenfarben, vereinigt sich mit Stärkmehl zu gelbem bis orangegelbem Bromstärkmehl, zerstört riechende organische Stoffe wie Chlor. Es löst sich in 31 Th. Wasser von 15°; 100 Th. Wasser lösen nach Dancer

bei 5° = 3·600 Th. Brom
10 = 3·327 „ „
15 = 3·226 „ „
bei 20° = 3·208 Th. Brom
25 = 3·167 „ „
30 = 3·126 „ „

Die rothgelbe Lösung wird besonders leicht im Licht durch Bildung von Wasserstoffbromid sauer. Wird Brom mit wenig Wasser gemengt auf 0° abgekühlt, oder geht Bromdampf bei 4°

durch ein mit Wasser befeuchtetes Glasrohr, so verbindet es sich mit Wasser zu Bromhydrat, $Br_2, 10\,H_2O$, das in ersterem Falle hyacinthrothe Octaëder, in letzterem blättrige Krystallmassen bildet, erst bei 15° wieder in Brom und Wasser zerfällt.

Reichlicher als in Wasser löst sich Brom in Weingeist und Aether mit rothbrauner, in Chloroform, Benzol, Kohlenstoffsulfid mit gelbrother Farbe; die vier letzten Lösungsmittel entziehen es auch seiner wässrigen Lösung, wenn sie mit dieser geschüttelt werden.

Zu erkennen ist Brom an seinen physikalischen Eigenschaften, namentlich an seinem Geruch, der Farbe seines Dampfes, dann an seiner Eigenschaft Lackmus, Indigo zu zerstören, ferner daran, dass mit seiner Lösung geschütteltes Stärkmehlpulver sich gelbroth färbt, damit geschüttelter Aether nach ruhigem Stehen der Mischung rothgelb gefärbt obenauf schwimmt, und damit geschüttelte Tropfen Chloroform oder Kohlenstoffsulfid sich gelbroth gefärbt unten in der ruhig stehenden Mischung abscheiden. Um es in Bromiden zu erkennen, wird deren Lösung mit Chlorwasser, doch nicht im Ueberschuss vermischt, die Mischung mit Aether ausgeschüttelt, die aufschwimmende Aetherschicht abgehoben, mit Kalilauge geschüttelt, die letztere abgedampft, und aus der wässrigen Lösung des Rückstandes nach Ansäuern mit Salpetersäure das Brom mit Chlorwasser frei gemacht.

Die quantitative Bestimmung des Broms lässt sich maassanalytisch ausführen wie die des Chlors, durch Einwirkung desselben auf Kaliumjodidlösung und Bestimmung des von ihm frei gemachten Jods, nach Schwarz mittelst Natriumthiosulfats (S. 245), oder nach Bunsen mittelst schwefliger Säure (S. 245); 1 Atom Brom macht 1 Atom Jod frei, es entsprechen also 127 Gew.-Th. Jod 80 Gew.-Th. Brom. Ist chlorhaltiges Brom auf seinen Bromgehalt zu prüfen, so ist zu berücksichtigen, dass Chlor wie Brom aus Kaliumjodidlösung Jod frei macht, dann also nicht direct aus der Jodmenge auf die Brommenge zu schliessen ist; doch lässt sich aus der Menge frei gemachten Jods die des Chlors und Broms berechnen: Ist die Jodmenge A, die Menge des wasserfreien chlorhaltigen Broms B, so ist die Menge des im Brom enthaltenen Chlors x nach der Gleichung

$$x = \frac{A - 1{\cdot}5866\,B}{1{\cdot}9907}$$

und die Menge des Broms B — x.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Broms wird es in Ammoniaklösung gelöst, worin es sich unter Stickstoffentwicklung als Ammoniumbromid löst ($3\,Br_2 + 8\,NH_3 = N_2 + 6\,NH_4\,Br$), besser in wässriger Lösung von schwefliger Säure, wobei sich Schwefelsäure und Wasserstoffbromid bilden. Aus jeder dieser Lösungen fällt nach dem Ansäuern mit Salpetersäure Silbernitrat das Brom als Silberbromid aus; es wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet, geschmolzen und gewogen, 100 Gew.-Th. = 42·65 Gew.-Th. Brom. Auch diese Brombestimmung ist bei chlorhaltigem Brom deshalb nicht genau, weil neben Silberbromid auch Silberchlorid ausgeschieden wird; in solchem Falle muss man den Niederschlag, welcher in der Lösung einer, in einem Glaskügelchen abgewogenen Menge Broms in wässriger schwefliger Säure nach Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitrat erzeugt wird, abfiltriren, und ihn nach Abwaschen mit Wasser, Trocknen und Schmelzen im Porcellantiegel wägen. Aus seinem Gewicht A und dem Gewicht des aufgelösten wasserfreien Broms B berechnet sich unter Berücksichtigung der Atomgewichte von Chlor, Brom und Silber der Gehalt des Niederschlags an Chlor x nach der Gleichung

$$x = \frac{A - 2{\cdot}350\,B}{1{\cdot}693}$$

und die Menge des Broms ist B — x.

Das in der Medicin zu verwendende Brom muss den Anforderungen der Pharmacopoe genügen, unter anderem 2·95 bis 3 spec. Gew. bei 15° besitzen, bei 58 bis 63° sieden und sich in 32 Th. Wasser, leicht in Weingeist und Aether lösen.

Mit der Bestimmung seines Gehaltes an Brom ist seine Reinheit und sein Werth festgestellt, doch ist es auch zu prüfen: Auf Wasser: Eine gewogene Menge des Broms wird mit Wasser gemischt, zu der Mischung eine genau gewogene, etwa doppelt so grosse Menge Quecksilber wie Brom gesetzt, das Ganze längere Zeit bis zur Entfärbung der Mischung geschüttelt, darauf das unlösliche Gemenge von Quecksilberbromür und Quecksilber abfiltrirt, bei 100° getrocknet und gewogen. Gewicht des abgewogenen Broms und Quecksilbers ÷ Gewicht des ausgetrockneten Gemenges = Gewicht des in der abgewogenen Menge Brom enthalten gewesenen Wassers. Auf Bromoform, $CHBr_3$: Es kommt nicht selten, oft bis 10 Proc. im käuflichen Brom vor, ist in dem über 80° siedenden Theil desselben enthalten und an seinem charakteristischen Geruch zu erkennen, der besonders stark hervortritt, wenn das Brom mit Kaliumjodidlösung zusammengebracht und das ausgeschiedene Jod in Natriumthiosulfatlösung gelöst wird (Reymann). Auf Jod: Nach Pharm. germ. soll die Lösung des Broms in Natronlauge nach Zusatz von etwas überschüssiger rauchender Salpetersäure und einiger Tropfen Kohlenstoffsulfid diese beim Schütteln der Mischung nicht violett färben. Jod und Brom lösen sich in Natronlauge als Natriumjodid und Natriumbromid neben Natriumjodat und Natriumbromat, das in der rauchenden Salpetersäure enthaltene Stickstoffdioxyd soll nur Jod aus dem Natriumjodid, nicht auch Brom frei machen, und das frei gewordene Jod sogleich das Kohlenstoffsulfid violett färben. Die Prüfungsmethode ist nicht brauchbar, denn die auf Zusatz von Salpetersäure sich stark erwärmende Mischung entwickelt reichlich Bromdämpfe, mit denen Jod entweicht, die Mischung färbt hinterher Kohlenstoffsulfid stets gelbroth. Besser ist eine von Biltz angegebene Prüfung: Man giesst die Lösung des auf Jod zu prüfenden Broms in 40 Th. Wasser unter Zurücklassung eines kleinen Theils auf so viel Eisenpulver, dass sich beim Schütteln damit Eisenbromür, resp. Eisenjodür bilden kann. Darauf wird die zu filtrirende Flüssigkeit in einem Reagensglase mit wenig Stärkekleister versetzt, es werden einige Tropfen der zurückbehaltenen wässrigen Bromlösung darauf fliessen gelassen; war aus jodhaltigem Brom Eisenjodür entstanden, so wird durch das zugefügte Brom etwas Jod frei gemacht, es wird sich dann unterhalb der oberen gelben Flüssigkeit sofort eine blaue Zone von Jodstärkmehl zeigen; man erkennt so noch $^1/_{50}$ Proc. Jod im Brom. Auf Bromchlorür: Wird eine grössere Menge chlorhaltiges Brom wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt, der wässrige Auszug, welcher das Bromchlorür neben Brom enthalten muss, mit überschüssigem Barytwasser vermischt, so scheidet sich eine grössere Menge Bariumbromat aus. Es wird abfiltrirt, das Filtrat, welches neben Bariumbromid und -bromat auch Bariumchlorid, -hypochlorit und Bariumhydroxyd enthält, zur Trockne verdunstet, der Rückstand gelinde geglüht. Dabei ist aus dem Bariumbromat Bariumbromid, aus dem Bariumhypochlorit Bariumchlorid entstanden. Der nur aus Bariumbromid, Bariumchlorid und etwas Bariumoxyd bestehende Rückstand wird nun wiederholt mit absolutem Alkohol ausgekocht, das Bariumbromid gelöst. Das Ungelöste aber wird in Wasser gelöst; giebt diese Lösung nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitrat einen leicht in Ammoniak löslichen Niederschlag von Silberchlorid, so war Bariumchlorid zugegen, demnach im Brom auch Bromchlorür.

Verbindungen des Broms. Brom verbindet sich direct nicht mit Sauerstoff und Kohlenstoff, dagegen mit Wasserstoff, Schwefel, Phosphor, Chlor, Jod, meistens leicht mit Metallen, nicht selten unter Licht- und Wärmeentwicklung. Während Chlor aus Verbindungen des Broms mit Wasserstoff und Metallen das Brom deplacirt, kann Brom das Chlor aus seinen Verbindungen mit Sauerstoff deplaciren; vermöge seiner grossen Verwandtschaft zu Wasserstoff wirkt Brom oxydirend auf viele Körper bei Gegenwart von Wasser ähnlich wie Chlor; Brommetalle, Bromüre und Bromide, werden häufig durch wechselseitige Zersetzung gewisser Bromverbindungen und Metallsalze erhalten. Wie Chloride und Jodide sind auch Bromide Haloidsalze, das Brom gehört zu den Halogenen (S. 219).

Mit Wasserstoff verbindet sich Brom nur in einem Verhältniss zu Wasserstoffbromid, Bromwasserstoff, HBr. Ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig. Während Wasserstoff und Brom sich bei gewöhnlicher Temperatur, selbst unter dem Einfluss des Sonnenlichtes, nicht vereinigen, verbinden sie sich mit einander bei erhöheter Temperatur, wenn ein glühender Körper, namentlich glühender Platinschwamm in mit Wasserstoffgas gemengten Bromdampf eingetaucht wird, wenn elektrische Funken anhaltend durch ein solches Gemenge hindurch schlagen, eine Wasserstoffgasflamme in Bromdampf brennt, oder über Brom gegangenes Wasserstoffgas entzündet wird. Hierbei vereinigen sich 1 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Bromdampf zu 2 Vol. Wasserstoffbromid, oder 1 Gew.-Th. Wasserstoff und 80 Gew.-Th. Brom zu 81 Gew.-Th. Wasserstoffbromid.

Vielen Verbindungen entzieht Brom den Wasserstoff, oft tritt an dessen Stelle Brom. Aus Wasser und Brom entstehen Wasserstoffbromid und Sauerstoff, jedoch nur unter dem Einfluss directen Sonnenlichts, oder wenn Wasserdampf zugleich mit Bromdampf durch mit Porcellanstücken gefüllte glühende Röhren tritt, namentlich aber, wenn Brom und Wasser mit oxydirbaren Stoffen zusammen kommen, die den frei werdenden Sauerstoff des Wassers sogleich aufnehmen: Beim Zusammentreffen von

Brom unter Wasser mit Phosphor entsteht zugleich phosphorige Säure ($6Br_2 + P_4 + 12H_2O = 12HBr + 4H_3PO_3$), beim Einwirken von Brom auf feuchtes Natriumthiosulfat (Gladstone), oder krystallisirtes Natriumsulfit (Mène) bildet sich zugleich Natriumsulfat:

$$Br_2 + Na_2S_2O_3 + H_2O = 2HBr + Na_2SO_4 + S$$
$$Br_2 + Na_2SO_3 + H_2O = 2HBr + Na_2SO_4$$

Ferner entzieht Brom Wasserstoff dem Wasserstoffphosphid, Wasserstoffsulfid, Wasserstoffjodid, Ammoniak, einer grossen Anzahl Kohlenwasserstoffen und anderen organischen Verbindungen. Gewisse Bromverbindungen, wie Phosphorbromür, Schwefelbromür, werden durch Wasser zersetzt, unter Bildung von Wasserstoffbromid bei oft gleichzeitiger Oxydation der anderen Elemente, Phosphorbromür und Wasser geben Wasserstoffbromid und phosphorige Säure ($PBr_3 + 3H_2O = 3HBr + H_3PO_3$).

Wie concentrirte Schwefelsäure aus Jodiden fast nur Jod, kein Wasserstoffjodid entwickelt, so macht sie aus Bromiden, hauptsächlich Brom frei; aber ein Gemisch von 1 Th. Calciumbromid, 1 Th. Schwefelsäure und 0·5 Th. Wasser giebt Wasserstoffbromid (Bertrand), und wird statt Schwefelsäure nicht gar zu concentrirte Phosphorsäure angewandt, z. B. auf 1 Th. Kaliumbromid ein Gemisch von 1 Th. syrupdicker Phosphorsäure und 3 Th. Wasser, so wird ein höchstens anfangs bromhaltiges Wasserstoffbromid erhalten.

Gilt es Wasserstoffbromid in grösserer Menge darzustellen, so lässt man Brom und wenig Wasser auf amorphen Phosphor einwirken, der nicht so schnell wie gewöhnlicher wirkt. 1 Th. desselben wird nach Topsöe in einem aufrecht stehenden, mit aufgestecktem Trichterrohr und Gasleitungsrohr versehenen Glaskolben mit 2 Th. Wasser übergossen und dazu aus dem mit Hahn versehenen Trichterrohr langsam 10 Th. Brom getropft; das schliesslich bei gelindem Erwärmen sich entwickelnde Wasserstoffbromidgas wird durch ein mit dem Gasleitungsrohr des Kolbens verbundenes Glasrohr geleitet, in dem sich Stückchen von gewöhnlichem Phosphor und Glasstückchen befinden, damit etwa beigemengtes Brom von ersteren zurückgehalten, ein reines Wasserstoffbromidgas erhalten wird; es wird über Quecksilber aufgesammelt. Nach der Gleichung

$$\underbrace{P_2}_{\substack{62\\(0{\cdot}8)}} + \underbrace{5\,Br_2}_{\substack{800\\(10)}} + \underbrace{8\,H_2O}_{\substack{144\\(1{\cdot}8)}} = \underbrace{10\,HBr}_{\substack{810\\(10{\cdot}1)}} + 2\,H_3PO_4$$

geben 10 Th. Brom mit 0·8 Th. Phosphor und 1·8 Th. Wasser 10·1 Th. Wasserstoffbromidgas, während Phosphorsäure hinterbleibt. Auch nach Millon's Angaben lässt sich Wasserstoffbromidgas gewinnen, wenn 15 Th. Kaliumbromid mit etwas Wasser und 25 Th. Brom in einen Glaskolben mit Gasleitungsrohr gebracht, dazu 2 Th. in kleine Stückchen zerschnittener Phosphor gesetzt werden; in kurzer Zeit beginnt die Gasentwicklung und im Rückstande ist Kaliumphosphat:

$$P_2 + 5\,Br_2 + 4\,KBr + 8\,H_2O = 14\,HBr + 2\,K_2HPO_4$$

Wasserstoffbromid ist ein farbloses, stechend riechendes, sauer schmeckendes, zum Husten reizendes Gas von 2·71 spec. Gew., das feuchtes Lackmuspapier stark röthet, bei — 73° eine farblose Flüssigkeit, bei weiterer Abkühlung eine feste, durchsichtige Masse wird. Es bildet an der Luft mit deren Wasserdampf weisse Nebel, wird in Glühhitze weder für sich, noch mit Sauerstoff gemengt zersetzt; wird es mit concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure in Röhren eingeschlossen erwärmt, so entsteht Brom neben Wasser und schwefliger Säure resp. Stickstoffdioxyd; Chlor vereinigt sich mit seinem Wasserstoff, bei genügender Menge auch mit seinem Brom; mit den meisten Metalloxyden bildet es Bromide und Wasser, mit Superoxyden auch Brom. In Weingeist löst es sich unter Wärmeentwicklung, es entsteht etwas Aethylbromid, von Wasser wird es unter Erwärmung reichlich aufgenommen; die wässrige Lösung ist in Pharm. germ. nicht aufgenommen, wird aber mit Vortheil zur Darstellung von Brompräparaten verwendet.

Bromwasserstoffsäure, Acidum hydrobromicum. Durch Einleiten von Wasserstoffbromidgas in kaltes, schliesslich auf 0° abzukühlendes Wasser bis zu dessen Sättigung kann eine Säure von 1·78 spec. Gew. mit 81 bis 82 Proc. Wasserstoffbromid gewonnen werden. Eine so concentrirte Säure entwickelt beim Erhitzen reichlich Wasserstoffbromidgas, bis sie bei 125 bis 125·5° constant siedet, dann von 1·49 spec. Gew. mit 48·17 Proc. Wasserstoffbromid überdestillirt. Letztere Säure, welche sich zur Darstellung der meisten Brompräparate eignet, kann auch in anderer Weise gewonnen werden. Man leitet Wasserstoffsulfidgas 'zu wenigem unter Wasser befindlichen Brom, fügt nach dem Verschwinden des letzteren wieder etwas Brom zu der sich schliesslich entfärbenden Flüssigkeit, leitet Wasserstoffsulfidgas zu, und fährt so abwechselnd fort, bis das unter Abscheidung von Schwefel und Bromschwefel sich bildende Wasserstoffbromidgas nicht mehr von dem Wasser aufgenommen wird. Dann filtrirt man, und destillirt die filtrirte Säure, um daraus die stets darin in geringer Menge enthaltene Schwefelsäure zu entfernen (Balard).

Zur Gewinnung einer wässrigen Bromwasserstoffsäure, wie sie zur Bereitung von Kaliumbromid und anderen Bromsalzen Verwendung finden kann, lässt sich nach Hager sehr einfach krystallisirtes Natriumthiosulfat mit Brom und wenig Wasser zersetzen, das sich entwickelnde Wasserstoffbromidgas in Wasser leiten:

$$\underbrace{Na_2S_2O_3, 5\,H_2O}_{\substack{248\\(79\cdot3)}} + \underbrace{Br_2}_{\substack{160\\(50)}} = \underbrace{2\,HBr}_{\substack{162\\(50\cdot6)}} + Na_2SO_4 + S + 4\,H_2O$$

Bringt man 100 Th. krystallisirtes Natriumthiosulfat, 50 Th. Brom und 10 Th. Wasser in einen Gasentwicklungsapparat und leitet das anfangs von selbst, später bei gelindem Erwärmen sich entwickelnde Wasserstoffbromidgas in die obere Schicht von 140 Th. Wasser, so wird dieses nach Beendigung der Gasentwicklung etwa 185 bis 190 Th. Bromwasserstoffsäure von 1·204 spec. Gewicht sein. — Zur Gewinnung von 12·5procentiger Bromwasserstoffsäure empfiehlt Hager 10 Th. Kaliumbromid in 70 Th. Wasser zu lösen, zur Lösung 12·5 Th. gepulverte Weinsäure zu setzen, die Mischung durchzuschütteln. Nach einer Stunde ist aus der an einem kalten Ort gestandenen Mischung Kaliumhydrotartrat (Weinstein) abgeschieden, die Säure wird von ihm nur abgegossen.

Sehr bequem ist die Säure nach dem schon oben erwähnten Verfahren von Topsöe zu gewinnen; man nimmt nur auf 1 Th. amorphen Phosphor und 10 Th. Brom 15 Th. Wasser, das zu $^2/_3$ in den erwähnten Glaskolben auf den Phosphor, zu $^1/_3$ in ein aufrecht stehendes U-förmiges, unten mit 3 Kugeln versehenes und mit dem Gasleitungsrohr des Kolbens verbundenes Glasrohr kommt. Das Brom wird langsam aus dem auf den Glaskolben befindlichen, mit Hahn verschliessbaren Trichterrohr zu dem unter Wasser befindlichen Phosphor getropft, und erst nach Zusatz alles Broms die sich von selbst erwärmende Mischung weiter erwärmt; darauf wird das Ganze mit dem vorgelegten Wasser gemischt aus einer Retorte destillirt. Die überdestillirende Säure wird immer concentrirter, bis ihr Siedpunkt auf 125 bis 126° gestiegen ist; dann wird die Vorlage gewechselt und bei dieser Temperatur fast alle Säure von 1·49 spec. Gew. mit 48·17 Proc. Wasserstoffbromid überdestillirt.

Bromwasserstoffsäure ist eine farblose, stechend riechende, sauer schmeckende Flüssigkeit, welche Lackmus stark röthet, nicht so leicht wie Jodwasserstoffsäure an der Luft durch Einfluss des Sauerstoffs zersetzt wird, daher sich nicht so leicht rothgelb färbt. Eine concentrirte Säure raucht an der Luft, giebt wie schon erwähnt beim Erhitzen Wasserstoffbromidgas ab, bis sie constant bei 126° siedet; eine schwache Säure dagegen verliert beim Erhitzen zunächst hauptsächlich Wasser, bis sie schliesslich auch bei 126° siedet und die überdestillirende Säure 47 bis 48 Proc. Wasserstoffbromid enthält. Den Gehalt der Bromwasserstoffsäure an Wasserstoffbromid bei 13 bis 14° und verschiedenem spec. Gewicht bestimmte Topsöe:

Spec. Gew.	Proc. HBr	Spec. Gew.	Proc. HBr	Spec. Gew.	Proc. HBr
1·055	7·67	1·200	24·35	1·419	43·12
1·075	10·19	1·232	27·62	1·431	43·99
1·089	11·94	1·253	29·63	1·438	44·62
1·097	12·96	1·302	33·84	1·451	45·45
1·118	15·37	1·335	36·67	1·460	46·09
1·131	16·92	1·349	37·86	1·485	47·87
1·164	20·65	1·368	39·13	1·490	48·17

Bromwasserstoffsäure ist die wässrige Lösung einer einbasischen Säure, löst mehrere Metalle, wie Eisen, Zink, Zinn unter Wasserstoffentwicklung, mit Salpetersäure gemengt auch Gold und Platin, bildet damit, wie mit vielen Metalloxyden und Metallhydroxyden Salze, Bromüre und Bromide.

Zu erkennen ist Bromwasserstoffsäure mittelst folgender Reagentien: Silbernitrat fällt aus ihrer Lösung blassgelbes Silberbromid, das sich am Licht langsam schwärzt, in Ammoniak schwer, in verdünnter Salpetersäure gar nicht löst, nach dem Abfiltriren und Trocknen bei mässigem Erhitzen unzersetzt schmilzt; Palladiumnitrat fällt daraus rothbraunes Palladiumbromür, das in Alkalichloridlösung leicht löslich ist, deshalb aus Lösungen von Bromalkalien durch Palladiumchlorür nicht gefällt wird; Bleinitrat fällt daraus weisses, in sehr vielem Wasser lösliches Bleibromid, Quecksilberoxydulnitrat weisses, in Chlorwasser mit gelbröthlicher Farbe lösliches Quecksilberbromür. Aus der wässrigen Lösung der Bromwasserstoffsäure oder eines ihrer Salze wird durch Stickstoffdioxyd oder rauchende Salpetersäure kein Brom frei gemacht (Unterschied von Jodwasserstoffsäure und Jodiden); wird die Lösung aber mit etwas Chlorwasser vermischt, so färbt sie sich durch frei werdendes Brom mehr oder weniger rothgelb, Stärkmehlpulver färbt sich in der Mischung orangegelb, und wenige dazu gesetzte Tropfen Chloroform oder Kohlenstoffsulfid werden beim Schütteln damit orangeroth.

Die quantitative Bestimmung der Bromwasserstoffsäure wird wie die der Salzsäure ausgeführt (S. 230); wie diese in Silberchlorid wird jene in Silberbromid verwandelt, dieses vom Filter in einen gewogenen Tiegel gebracht, das Filter verbrannt und da hierbei stets etwas Silber reducirt wird, so muss die Filterasche erst mit einigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet gelinde erwärmt, dann nach Zusatz von etwas starkem Bromwasser weiter erhitzt werden, bis der Inhalt des Tiegels schmilzt. Der Tiegel wird nach dem Erkalten gewogen, sein Mehrgewicht ÷ Gewicht der Filterasche = Gewicht des Silberbromids, von dem 100 Th. = 43·08 Th. Wasserstoffbromid entsprechen.

Ist Bromwasserstoffsäure neben Chlorwasserstoffsäure zu bestimmen, so lässt sich zwar aus dem Gemenge beider mit Silbernitrat erst Silberbromid, dann Silberchlorid fällen; da aber die Fällung des einen oder anderen Silbersalzes nicht genau zu erkennen ist, so ist es besser, eine gewogene Menge des Säuregemisches mit überschüssigem Silbernitrat ganz auszufällen, den aus Silberbromid und Silberchlorid bestehenden Niederschlag zu sammeln und nach dem Abwaschen, Trocknen und Schmelzen zu wägen. Dann wird der vor Licht möglichst geschützte, gewogene Niederschlag (meistens ein abgewogener Theil desselben) in einem gewogenen Glaskugelrohr eben geschmolzen, und während des Schmelzens so lange trockenes Chlorgas darüber geleitet, als bei wiederholten Wägungen noch eine Gewichtsabnahme des Kugelrohrs sich zeigt. Das Silberbromid wird hierbei unter Entweichen von Brom in Silberchlorid übergeführt. Nachdem aus dem erkalteten Kugelrohr das überschüssige Chlor durch hindurch geleitete trockene Luft entfernt worden ist, wird sein Gewicht, und damit die Gewichtsabnahme des ursprünglichen Niederschlags ermittelt: Da 80 Th. Brom durch 35·5 Th. Chlor ersetzt worden sind, so entspricht eine Gewichtsabnahme von 80 ÷ 35·5 = 44·5 Th. gleich 80 Th. Brom; wird also die Gewichtsabnahme mit 80 : 44·5 = 1·797 multiplicirt, so ist das Product die Menge des Broms in dem ursprünglichen Niederschlage. 80 Th. Brom = 81 Th. Wasserstoffbromid, = 188 Th. Silberbromid; aus der Brommenge ist das Wasserstoffbromid zu berechnen, und wird die ihm entsprechende Menge Silberbromid von der des ursprünglichen Silberniederschlages abgezogen, so hinterbleibt die Menge des im Niederschlag enthalten gewesenen Silberchlorids, von dem 100 Th. = 25·43 Wasserstoffchlorid entsprechen.

Ist Bromwasserstoffsäure neben Jodwasserstoffsäure zu bestimmen, so wird zunächst aus einem gewogenen Theil der Säuremischung mit Palladiumchlorür in geringem Ueberschuss Palladiumjodür gefällt; es wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, gewaschen, bei 100° getrocknet, gewogen, 100 Th. desselben entsprechen 71·01 Th. Wasserstoffjodid, = 130·37 Th. Silberjodid. Darauf wird ein zweiter gewogener Theil derselben Säuremischung mit Silbernitrat gemischt, der entstandene aus Silberbromid und Silberjodid bestehende Niederschlag gesammelt, gewaschen, getrocknet, geschmolzen und gewogen, von seinem Gewicht die aus dem Gewicht des Palladiumjodürs zu berechnende Menge Silberjodid abgezogen, und so die Menge des Silberbromids im Niederschlage gefunden, von dem 100 Th. = 43·08 Th. Wasserstoffbromid entsprechen.

Sind Brom-, Jod- und Chlorwasserstoffsäure in einer Mischung zu bestimmen, so wird zuerst aus einem gewogenen Theil derselben mit Palladiumchlorür Palladiumjodür gefällt, dessen Gewicht bestimmt und daraus die Menge des Wasserstoffjodids wie vorstehend angegeben berechnet. Darauf wird aus dem Filtrat durch Wasserstoffsulfid das gelöste Palladium als Sulfür gefällt, der Ueberschuss von Wasserstoffsulfid wieder durch Zusatz von Eisenoxydsulfat unter Abscheidung von Schwefel entfernt, die Mischung filtrirt, aus dem Filtrat mit Silbernitrat ein Gemenge von Silberbromid und Silberchlorid gefällt, in diesem nach oben angegebener Methode das Silberbromid bestimmt und aus dessen Menge die des Wasserstoffbromids berechnet. Endlich wird aus einer zweiten gewogenen Menge der Säuremischung mit überschüssigem Silbernitrat ein Gemenge von Silberjodid, -bromid und -chlorid gefällt, der Niederschlag gesammelt, gewaschen, getrocknet, geschmolzen und gewogen: Da die Menge des Wasserstoffjodids und Wasserstoffbromids in der Mischung aus den ersten Versuchen bekannt ist, so berechnet sich darnach leicht die Menge Silberjodid und Silberbromid, welche im Niederschlag enthalten sein muss, der Rest ist Silberchlorid, aus dessen Menge die des Wasserstoffchlorids zu berechnen ist.

Alle diese Bestimmungen lassen sich auch mit Lösungen der Salze dieser Säuren ausführen, aus dem Gewicht der Silbersalze ist die Menge der letzteren zu berechnen.

Zu prüfen ist Bromwasserstoffsäure auf Brom: damit geschütteltes Chloroform muss farblos bleiben; auf Schwefelsäure: die mit Wasser verdünnte Säure darf durch Bariumchlorid nicht getrübt werden, weisses Bariumsulfat nicht ausscheiden; auf Jodwasserstoffsäure: bei ihrer Anwesenheit würde Palladiumchlorür daraus schwarzes Palladiumjodür fällen; auf Chlorwasserstoffsäure: wird die mit Barytwasser neutralisirte Säure zur Trockne verdampft, der Rückstand geglüht, demselben mit absolutem Weingeist Bariumbromid entzogen, das Ungelöste in Wasser gelöst, so wird bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure letztere Lösung Bariumchlorid enthalten und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitrat weisses, in Ammoniak lösliches Silberchlorid ausscheiden.

Mit Chlor vereinigt sich Brom direct zu einer rothgelben Flüssigkeit, deren gelbe wässrige Lösung auf 0° abgekühlt ein bei 7° schmelzendes krystallinisches Hydrat ausscheidet. Mit Jod vereinigt es sich erst zu einer festen, dann flüssig werdenden Verbindung, deren wässrige Lösung nach Löwig bleichend wirkt; wird die flüssige Verbindung mit wenig Wasser zusammen bis unter 0° abgekühlt, so geht sie in ein bei 4° schmelzendes krystallinisches Hydrat über. Beide Verbindungen sind öfter im rohen Brom.

Fluor. Fluorum.

Fl. 19.

Ein bisher nicht isolirtes Element, dessen Verbindungen wenig pharmaceutisches Interesse bieten. Obgleich schon 1670 Schwankhardt in Nürnberg beobachtet hatte, dass die aus der Mischung eines „Flussspath“ genannten Minerals mit Schwefelsäure sich entwickelnden Dämpfe ätzend auf Glas einwirkten, wurde doch erst 100 Jahre später von Scheele bei einer Untersuchung des Flussspaths erkannt, dass es eine aus der Zersetzung desselben durch Schwefelsäure sich bildende eigenthümliche Säure sei, welche diese Wirkung äussere. Nach damals herrschender Ansicht über die Constitution der Säuren sah man auch diese Säure als die Sauerstoffverbindung eines Radikales an; jedoch vergeblich bemühten sich 1810 Gay-Lussac und Thénard dieses Radikal aus der Säure abzuscheiden, und als bald nachher mehrere Säuren als Wasserstoffsäuren erkannt waren, wiesen Ampère und später Davy auf die Analogie zwischen dieser neuen Säure und der inzwischen als Chlorwasserstoffsäure erkannten Salzsäure hin. Sie meinten auch jene als die Verbindung des Wasserstoffs mit einem dem Chlor ähnlichen Elemente ansehen zu müssen und nannten dieses nach dem zu ihrer Gewinnung dienenden, als Flussmittel bei Schmelzprocessen oft gebrauchten Flussspath (fluo, ich fliesse) Fluor. Noch oft ist seine Abscheidung versucht worden; alle Versuche blieben aber bisher erfolglos, weil das allerdings aus seinen Verbindungen abzuscheidende Element die grösseste Neigung hat, sich sogleich wieder mit anderen Elementen, selbst mit Bestandtheilen der zu seiner Abscheidung verwendeten Apparate, zu vereinigen. Material zu seiner Gewinnung bietet sich in grosser Menge: Unter den Fluormineralien ist in erster Reihe zu nennen Flussspath (Calciumfluorid), $CaFl_2$, der in Sachsen, Böhmen, im Harz, in Derbyshire in Würfeln oder Octaëdern krystallisirt, oder in derben Massen vorkommt, dann Kryolith (Natriumaluminiumfluorid), $Na_6\,Al\,Fl_{12}$, der in grösseren Massen in Grönland lagert; in geringer Menge ist Fluor im Fluorapatit, Phosphorit, Topas, Lepidolith, spurenweis im Meerwasser, in einigen Mineralquellen, in Knochen lebender Thiere, in fossilen Knochen, reichlich im Schmelz der Zähne enthalten, nachgewiesen ist es in verschiedenen Pflanzenaschen, in Aschen von Milch, Blut, Gehirn.

Von den Versuchen zur Abscheidung des Fluors sind folgende hervorzuheben: Davy leitete über in einer Glasröhre erhitztes Silberfluorid Chlorgas, erhielt dabei auch Silberchlorid, aber statt des Fluors das durch seine Einwirkung auf die Kieselsäure der Glasröhre entstandene Siliciumfluorid neben Sauerstoff; bei Anwendung von Platingefässen entstand Platinfluorid. Gebrüder Knox und später Luyet erhitzten in von Davy dazu empfohlenen Gefässen aus Flussspath Metallfluoride, namentlich

Quecksilberfluorür, und behandelten es mit Chlor: Erstere erhielten neben Quecksilberchlorür ein gelbgrünes, an der Luft nicht rauchendes, aber Glas ätzendes Gas, während letzterer ein farbloses, nicht bleichend wirkendes, Glas nicht ätzendes Gas gewann, das leicht Wasser zersetzte und mit Metallen, ausser Gold und Platin, sich verband. Kämmerer erhitzte Silberfluorid mit trocknem Jod zusammen, und erhielt neben Silberjodid ein farbloses Gas, Gore aber konnte die Mischung in Platin-, Gold- oder Silbergefässen erst über Rothglühhitze zersetzen und erhielt dann stets Metallfluoride. Selbst mit Kohle scheint sich das durch Zersetzung von Fluorverbindungen mit Chlor frei werdende Fluor zu verbinden, auch Graphitgefässe sind zu seiner Isolirung unbrauchbar.

Ohne es isolirt zu haben, darf man aber doch annehmen, dass Fluor bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas ist; sein Atomgewicht ist nach der Analyse mehrerer seiner Verbindungen bestimmt.

Verbindungen des Fluors. Bis jetzt kennt man Verbindungen desselben mit Chlor, Brom, Sauerstoff, Stickstoff nicht, wohl aber solche mit Wasserstoff, Jod, Bor, Silicium, Phosphor, Arsen, und vielen Metallen, aus denen es mehr oder weniger leicht durch Chlor wieder verdrängt wird.

Mit Wasserstoff bildet Fluor nur eine Verbindung, Wasserstofffluorid, Fluorwasserstoff, HFl. Es wird häufig zum Aetzen des Glases benutzt, ist durch Zersetzung gewisser Fluoride, z. B. des Calciumfluorids oder Kryoliths mit Schwefelsäure zu erhalten:

$$CaFl_2 + H_2SO_4 = 2\,HFl + CaSO_4$$

$$Na_6AlFl_{12} + 6\,H_2SO_4 = 12\,HFl + Na_2Al(SO_4)_4 + 2\,Na_2SO_4$$

vollständig wasserfrei gewinnt man es nach Frémy und Gore durch Schmelzen von Wasserstoffkaliumfluorid in Platinretorten ($KHFl_2 = KFl + HFl$), oder nach Gore durch Schmelzen desselben Salzes mit Schwefel; auch durch Ueberleiten von Wasserstoff über erhitztes Silberfluorid ist es zu gewinnen ($2\,AgFl + H_2 = 2\,HFl + Ag_2$). Ist eine wasserhelle Flüssigkeit von 0·988 spec. Gewicht, die bei 19·4° siedet, bei — 34° noch flüssig ist, auf der Haut schmerzhafte Wunden erzeugt, auf Glas, jedoch nur bei Gegenwart von Wasser, ätzend wirkt; ihr Dampf wirkt beim Einathmen tödtlich. Da bei Zersetzung von Silberfluorid mit Wasserstoff 1 Vol. Wasserstoff = 2 Vol. Wasserstofffluorid liefert, so ist anzunehmen, dass 1 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Fluor in 2 Vol., oder 1 Gew.-Th. Wasserstoff und 19 Gew.-Th. Fluor in 20 Gew.-Th. Wasserstofffluorid enthalten sind.

Die Aehnlichkeit des Wasserstofffluorids in seinem chemischen Verhalten mit Wasserstoffchlorid, -jodid und -bromid spricht dafür, dass Fluor neben Chlor, Jod und Brom gestellt werden muss.

Von Wasser wird Wasserstofffluorid reichlich gelöst, die Lösung ist die sogenannte Flusssäure. Sie wird durch Zersetzung von Flussspath oder Kryolith mit Schwefelsäure erhalten: Man bringt gepulverten Flussspath in eine mit Bleihelm und Blei- oder Platinröhre versehene Retorte, giesst Schwefelsäure dazu, so dass die Mischung dickbreiig, die Retorte höchstens zu $^1/_3$ erfüllt ist, erwärmt das Ganze, und leitet das sich entwickelnde Wasserstofffluoridgas direct in Wasser, das sich in einem vorgelegten Platingefässe befindet. Die Platinröhre des Retortenhelmes muss nur eben unter die Oberfläche des nach Bedürfniss zu kühlenden Wassers treten, damit nicht, wie es bei tieferem Eintauchen der Röhre leicht bei Temperaturänderung sein kann, das vorgelegte Wasser in die Retorte steigt. Wird zugleich mit dem Flussspathpulver etwas Gyps in die Retorte gebracht, so lässt sich nach beendeter Operation der Rückstand leichter als sonst aus der Retorte herausnehmen. Die gewonnene Säure wird in Bleiflaschen, oder in inwendig mit Wachs überzogenen Glasflaschen aufbewahrt.

Flusssäure ist eine farblose, stark sauer schmeckende, Lackmus röthende Flüssigkeit, die sehr concentrirt an der Luft raucht und beim Sieden Wasserstofffluoridgas entwickelt, bis sie bei 120° siedend mit 36 bis 38 Proc. Wasserstofffluorid überdestillirt; eine schwächere Säure wird dagegen beim Erhitzen hauptsächlich Wasser abgeben, bis sie die oben angegebene Concentration besitzt. Flusssäure wird zum Aetzen von Glas für Scalen an Thermometern, Eudiometern, Büretten u. dergl. gebraucht, sie wirkt ätzend, weil sie mit dem Siliciumdioxyd des Glases entweichendes Siliciumfluoridgas und Wasser bildet ($4\,HFl + SiO_2 = SiFl_4 + 2\,H_2O$). Die zu ätzenden Glassachen werden erst gleichmässig mit einer dünnen Wachsschicht überzogen, in diese die Scale (auf einer Theilmaschine) mit einer harten, feinen Spitze eingravirt, so dass das Glas blossliegt. Dann werden sie über eine in einem Bleitroge befindliche Mischung von Flussspathpulver und Schwefelsäure gehängt und mit dickem Papier bedeckt einige

Zeit liegen gelassen, oder es wird die eingravirte Scale direct mittelst eines feinen Haarpinsels mit concentrirter Säure überstrichen, nach einiger Zeit der Gegenstand gut mit Wasser abgewaschen und durch Erwärmen von Wachs befreit.

Wasserstofffluorid ist eine einbasische Säure; nach Thompson's Untersuchungen über die Wärmeentwicklung, welche beim Zusammentreffen der Flusssäure mit Kieselsäure erfolgt, soll aber wässrige Flusssäure der Formel $H.Fl_2H$ entsprechend eine Verbindung von H mit dem einwerthigen Radikal Fl_2H sein. Durch Einwirkung der wässrigen Flusssäure auf Oxyde, Hydroxyde und Carbonate der Metalle entstehen Fluoride, in denen der Wasserstoff der Säure durch Metall ersetzt ist, oder auch zuweilen saure Fluoride, in denen der ausserhalb des Radikals Fl_2H stehende Wasserstoff durch Metall ersetzt ist.

Um Fluor in seinen Verbindungen zu erkennen, werden sie in einem Glasrohr mit concentrirter Schwefelsäure übergossen gelinde erhitzt, das sich entwickelnde Wasserstofffluoridgas wird nach einiger Zeit die Wandungen des Glasrohrs matt ätzen. Noch besser wird dieselbe Mischung in einem Blei- oder Platingefäss erwärmt, darüber eine mit Wachs überzogene Glasplatte gelegt, auf der einige Schriftzüge eingravirt sind. Die Platte wird nach einiger Zeit an den blossgelegten Stellen geätzt sein, was leicht erkannt wird, wenn man das Wachs abschmilzt und die Platte dann anhaucht. Wird die Mischung von Fluorverbindungen und Schwefelsäure mit Sand (Siliciumdioxyd) versetzt und erhitzt, so entwickelt sich Siliciumfluoridgas, das in feuchter Luft weisse Nebel bildet, einen mit Wasser befeuchteten Glasstab mit Kieselsäure überzieht, in Wasser gallertartige Kieselsäure abscheidet, während Wasserstoffsilicofluorid gelöst wird z. B.

$$2\,CaFl_2 + SiO_2 + 2\,H_2SO_4 = SiFl_4 + 2\,CaSO_4 + 2\,H_2O$$
$$3\,SiFl_4 + 4\,H_2O = (OH)_4Si + 2\,H_2SiFl_6$$

Um Fluor in wässrigen Lösungen seiner Verbindungen zu bestimmen wird eine gewogene Menge derselben mit etwas überschüssigem Natriumcarbonat vermischt, dann wenn nöthig filtrirt und siedend mit Calciumchlorid versetzt; der entstehende Niederschlag ist Calciumfluorid und Calciumcarbonat. Er wird gesammelt, nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen in einem Platintiegel geglüht, dann mit Wasser und wenig überschüssiger

Essigsäure vermischt, das Ganze im Wasserbade zur Trockne verdampft und erhitzt, bis aller Geruch nach Essigsäure verschwunden ist. Nunmehr wird der aus Calciumfluorid und Calciumacetat bestehende Rückstand mit Wasser ausgekocht, das ungelöst bleibende Calciumfluorid abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet, geglühet und gewogen: 100 Th. Calciumfluorid = 48·71 Th. Fluor. Das Glühen des ersten Niederschlages bezweckt nur ein leichteres Auswaschen des Calciumfluorids zur Trennung vom später gebildeten Calciumacetat.

Um Fluor in einer in Wasser unlöslichen Verbindung zu bestimmen, wird eine gewogene Menge derselben fein gepulvert in einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure übergossen längere Zeit erwärmt, wobei Wasserstofffluorid entweicht. Der Rückstand wird zur Trockne verdampft, gelinde geglühet, bei Anwesenheit von Alkalien unter Zusatz von Ammoniumcarbonat, um neutrale Sulfate zurück zu behalten; aus ihrer Menge ist die des Metalls zu berechnen, welche in der abgewogenen Menge Fluorverbindung enthalten ist, der Rest ist Fluor. Zu bemerken ist nur, dass einige Metalle, z. B. Aluminium, hierbei nicht als neutrale, sondern als basische Sufate zurückbleiben, also erst noch durch Verdampfen darüber gegossener Schwefelsäure und gelindes Glühen in neutrale Sulfate umgewandelt werden müssen, dass auch nicht alle Fluorverbindungen durch Schwefelsäure zerlegt werden, diese durch Schmelzen mit Kaliumhydrosulfat in Sulfate umgesetzt werden müssen, und dass, wenn die analysirten Fluorverbindungen wasserhaltig waren, bei der Berechnung des Fluors auch auf diesen anderweitig zu bestimmenden Wassergehalt Rücksicht genommen werden muss.

In allen durch Schwefelsäure zerlegbaren Fluorverbindungen kann das Fluor als Siliciumfluorid bestimmt werden. Es wird nach Fresenius eine gewogene Menge derselben fein gepulvert unter Zusatz von feinem, ausgeglühten Quarzsand in einem Glaskolben mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, in einem Strom trockner Luft so lange und schliesslich auf 150° erhitzt, als sich Siliciumfluoridgas entwickelt; es wird getrocknet, durch mit von Wasser durchfeuchtete Bimssteinstücken gefüllte und gewogene Glasröhren geleitet, hier durch das Wasser in ausscheidende Kieselsäure und gelöst werdende Wasserstoffsilicofluoridsäure zersetzt. Die Gewichtszunahme dieser Glasröhren nach beendetem Versuch entspricht der entwickelten Menge Siliciumfluorid, aus der leicht die Menge des Fluors zu berechnen ist: 100 Th. Siliciumfluorid = 73·07 Th. Fluor.

Eine Trennung der in Wasser löslichen Fluorverbindungen von Chlor-, Jod-, Bromverbindungen gelingt durch Zusatz von Calciumnitrat: Calciumfluorid wird gefällt, die übrigen Verbindungen bleiben gelöst.

Mit Jod kennt man Fluor verbunden als Jodpentafluorid, JFl_5; es ist von Gore, und später von Ivor durch Zersetzung des Silberfluorids mit Jod erhalten. Farblose Flüssigkeit, die bei — 20° noch nicht fest wird, durch Wasser in Wasserstofffluorid und Jodsäure zersetzt wird, Glas ätzt.

Sauerstoff. Oxygenium.

$\overset{''}{O}$. 16.

Sauerstoff ist ein Gas, das zu den in der Natur verbreitetsten Elementen gehört, frei und in den verschiedensten Verbindungen vorkommt, fast $^1/_3$ alles Bestehenden auf der Erde ausmacht. Er ist 1774 von Joseph Pristley beim Erhitzen einer seiner Verbindungen mit Quecksilber, des rothen Präcipitats, erhalten und als eigenthümliches Gas erkannt, unabhängig davon aber auch 1775 von Scheele aus einer Sauerstoffverbindung des Mangans, dem Braunstein, mittelst Schwefelsäure dargestellt, so dass Beide als seine Entdecker gelten können. Die Eigenschaft des Gases, eine lebhafte Verbrennung glimmender Körper zu veranlassen, bestimmte Pristley es „dephlogistisirte Luft,“ Scheele „Feuerluft“ zu nennen. Der erstere Name wurde nach damaliger Anschauung über den Verbrennungsprocess gewählt, gemäss der von Stahl 1718 aufgestellten Phlogistontheorie, wonach jeder brennende Körper beim Verbrennen einen hypothetischen Stoff, Phlogiston oder Brennstoff, ausscheiden, und in einer Luftart um so lebhafter verbrennen sollte, je weniger Phlogiston sie schon enthalte. Das neue Gas, welches die Verbrennung besser unterhielt als Luft, musste also phlogistonarme, dephlogistisirte Luft sein. Später bezeichnete es Condorcet als „Lebensluft,“ nachdem erkannt war, dass es für das Bestehen lebender Wesen, insbesondere der Thiere, unumgänglich nöthig sei. Erst Lavoisier, welcher die Bedeutung dieses Gases für den Verbrennungsprocess richtig erkannte, bei der Verbrennung der Körper in ihm nicht selten sauer schmeckende Producte entstehen sah, meinte schliessen zu dürfen, dass dieses Element ausschliesslich säuernde Eigenschaften besitze und nannte es demnach Oxygène (ὀξύς sauer, γεννάω erzeugen). Daraus ist dann Oxygenium geworden, der Name Sauerstoff entstanden und beibehalten, obgleich das Gas nicht sauer ist, seine Verbindungen mit anderen Elementen nicht immer Säuren sind.

Im freien Zustande findet sich Sauerstoff in der atmosphärischen Luft, zu 23 Gewichts-, oder 20·8 Volumprocenten mit Stickstoff und sehr wenig anderen Gasen gemengt; er ist mit dem Stickstoff der Luft nicht chemisch verbunden, denn einmal nimmt luftfreies Wasser beim Schütteln mit Luft Sauerstoff und Stickstoff in einem anderen Verhältniss auf, wie sie in der Luft vorkommen, die absorbirte Luft ist sauerstoffreicher, den Absorptionscoëfficienten beider Gase für Wasser entsprechend; ebenso ist von Holzkohle absorbirte Luft sauerstoffreicher (A. Smith); zum anderen enthält atmosphärische Luft, wenn sie durch eine feine Spalte in einer Kautschukplatte gesogen wird, noch einmal so viel Sauerstoff als vorher (Graham). Das spricht dafür, dass die Luft aus einem Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff besteht, die Gase nicht mit einander chemisch verbunden sind; eine chemische Verbindung würde unverändert absorbirt werden und durchströmen. Mit andern Elementen findet sich Sauerstoff verbunden, im Wasser mit Wasserstoff (11·13 Proc.), in allen krystallinischen Urgesteinen der Erdrinde mit Silicium, oder mit ihm und anderen Metallen (44 bis 48 Proc.), in den meisten Gebirgsmassen und Mineralien mit Metallen, meistens auch Nichtmetallen, wie in der unorganischen auch in der organischen Natur, im Thier- und Pflanzenorganismus, in dem beim Athmen der Menschen und Thiere, beim Verwesen und Verbrennen organischer Körper entstehenden Kohlendioxyd.

Zur Gewinnung von Sauerstoff werden bestimmte Verbindungen desselben zerlegt. Aus Wasser ist er durch Elektrolyse zu erhalten, siehe S. 186, nur ist elektrolytisch dargestellter Sauerstoff immer etwas ozonhaltig (S. 286). Gewisse Metalloxyde, wie Quecksilberoxyd, die Oxyde der sogen. edlen Metalle Gold, Silber, Platin, zerlegen sich beim Erhitzen in Metall und Sauerstoff. Wird Quecksilberoxyd in einer mit tubulirter Vorlage verbundenen Retorte oder Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase erhitzt, so sammelt sich in der abzukühlenden Vorlage das überdestillirende Quecksilber, während Sauerstoffgas durch den Tubulus der Vorlage entweicht, und unter eine mit Wasser gefüllte und abgesperrte Glasglocke geleitet in dieser angesammelt werden kann:

$$\underbrace{2\,\mathrm{HgO}}_{\substack{432\\(100)}} = \mathrm{Hg_2} + \underbrace{\mathrm{O_2}}_{\substack{32\\(7{\cdot}4)}}$$

Die Superoxyde einiger Metalle, des Mangans, Bleis, Bariums, geben beim Erhitzen einen Theil ihres Sauerstoffs ab und verwandeln sich in sauerstoffärmere Verbindungen. Um grössere Mengen Sauerstoff darzustellen verwendet man mit Vortheil das natürlich vorkommende Mangansuperoxyd, den Braunstein, aus dem schon Berthier 1822 durch Glühen Sauerstoff gewann. Er wird in nussgrossen Stücken in einer eisernen, liegenden, cylinderförmigen, mit angeschrobenem Flintenlauf als Ableitungsrohr versehenen Retorte geglühet, wobei er in mässigerer Hitze in Manganoxyd, bei stärkerer in Manganoxyduloxyd und Sauerstoff zersetzt wird:

$$\begin{aligned} &\alpha.\quad 4\,\mathrm{MnO_2} = 2\,\mathrm{\not{M}nO_3} + \mathrm{O_2}\\ &\beta.\quad \underbrace{3\,\mathrm{MnO_2}}_{\substack{261\\(100)}} = \mathrm{Mn\not{M}nO_4} + \underbrace{\mathrm{O_2}}_{\substack{32\\(12{\cdot}26)}} \end{aligned}$$

Da bei dem öfter vorkommenden Gehalt des Braunsteins an Calciumcarbonat das daraus so gewonnene Sauerstoffgas auch Kohlendioxyd enthalten wird, so muss das zuerst entwickelte Gas verworfen werden, bis es durch Kalkwasser geleitet dieses nicht mehr trübt, also Kohlendioxyd nicht mehr enthält; das weiter sich entwickelnde Gas ist rein, denn das Calciumcarbonat zerlegt sich gleich anfangs, der Braunstein später.

Die Salze einiger Sauerstoffsäuren, z. B. die Alkalisalze der Chlor-, Jod-, Bromsäure, Ueberchlor-, Ueberjodsäure, Salpetersäure liefern beim Erhitzen Sauerstoff. Kaliumnitrat wird weniger verwendet, da es unter Hinterlassung von Kali ein mit Stickstoff gemengtes Sauerstoffgas giebt, dagegen dient Kaliumchlorat zur Gewinnung reinen Sauerstoffgases. Es wird für sich, besser mit wenig gepulvertem Braunstein oder Kupferoxyd gemengt, in einer schwer schmelzbaren Glasretorte über einer Gasflamme erhitzt; die Sauerstoffentwicklung erfolgt anfangs langsam, später schneller, oft sogar stürmisch unter Erglühen des Salzrückstandes, weil sich das Salz zuerst in Sauerstoff, Kaliumchlorid und Kaliumperchlorat, weiterhin letzteres in Sauerstoff und Kaliumchlorid zerlegt:

$$\underbrace{2\,KClO_3}_{\substack{245{\cdot}4\\(100)}} = KCl + \underbrace{KClO_4}_{KCl + \underbrace{2\,O_2}_{\substack{96\\(39{\cdot}18)}}} + O_2$$

Das sich entwickelnde Sauerstoffgas wird, sobald die Luft aus der Retorte verdrängt ist, erst durch in einer Waschflasche befindliche Natronlauge geleitet, um eine meistens darin vorkommende Spur Chlor und Kohlendioxyd daraus zu entfernen, welches letztere aus Staub, organischen Stoffen beim Erhitzen der Mischung gebildet sein kann; dann wird es direct in einen Gasbehälter geleitet, ist rein, und zum Verbrauch, z. B. zur Elementaranalyse organischer Körper, geeignet.

Der Zusatz von etwas Braunstein oder Kupferoxyd zum Kaliumchlorat, für die auch Mennige oder Eisenoxyd genommen werden kann, befördert eine gleichmässige Gasentwicklung schon bei niedrigerer Temperatur als sonst; es fehlt hierfür an einer befriedigenden Erklärung, wahrscheinlich ist es aber, dass diese Oxyde sich mit dem beim Zersetzen des Kaliumchlorats frei werdenden Sauerstoff erst verbinden, ihn wieder abgeben, wieder sich mit anderem Sauerstoff verbinden, u. s. f., dass sie so die Sauerstoffentwicklung vermitteln.

Die erwähnten Superoxyde, auch einige sauerstoffreiche Salze, entwickeln mit Schwefelsäure übergossen und erhitzt Sauerstoff. Man verwendet Braunstein, den schon Scheele so zersetzte, seltener Kaliumbichromat, erhält neben Sauerstoff im ersteren Falle Wasser und Mangansulfat, im letzteren Wasser und Chromkaliumsulfat (Chromalaun):

$$\underbrace{2\,MnO_2}_{\substack{174\\(100)}} + 2\,H_2SO_4 = \underbrace{O_2}_{\substack{32\\(18{\cdot}33)}} + 2\,H_2O + 2\,MnSO_4$$

$$\underbrace{2\,K_2Cr_2O_7}_{\substack{590{\cdot}8\\(100)}} + 8\,H_2SO_4 = \underbrace{3\,O_2}_{\substack{96\\(16{\cdot}2)}} + 8\,H_2O + 2\,K_2Cr(SO_4)_4$$

Die Zersetzung wird in einem Glaskolben ausgeführt, das sich entwickelnde Gas, wegen eines geringen Schwefelsäuregehaltes, durch verdünnte Natronlauge geleitet.

Zur billigen Darstellung des Sauerstoffs im Grossen ist von **Deville** und **Debray** vorgeschlagen **Schwefelsäure** oder **wasserfreies Zinksulfat** einer hohen Temperatur auszusetzen; erstere zerfällt, wenn sie in dünnem Strahl in eine mit Ziegelstücken gefüllte erhitzte Retorte fliesst, in Schwefeldioxyd, Wasser und Sauerstoff, letzteres beim Glühen in Schwefeldioxyd, Zinkoxyd und Sauerstoff:

$$2\,H_2SO_4 = 2\,SO_2 + 2\,H_2O + O_2$$
$$2\,ZnSO_4 = 2\,SO_2 + 2\,ZnO + O_2$$

Es wird hier dem Sauerstoffgase stets Schwefeldioxyd beigemengt sein; um es fortzuschaffen muss das Gas durch einen mit Wasser befeuchtete Kohksstücke enthaltenden Raum geleitet werden, wobei das Wasser das Schwefeldioxyd absorbirt.

Es ist lange erkannt, dass, um die Sauerstofffabrikation im Grossen mit Vortheil betreiben zu können, das Sauerstoff liefernde Material nach seiner Benutzung wieder durch den am billigsten zu habenden Sauerstoff der Atmosphäre regenerirt werden müsse, dass die Rückstände von der Sauerstoffgewinnung atmosphärischen Sauerstoff wieder chemisch binden, ihn dann leicht wieder entlassen müssen, und so verhältnissmässig kleine Mengen Material fort und fort für die Sauerstoffproduction dienen können. Als ein solches Material ist schon 1851 von **Boussingault** das **Bariumsuperoxyd**, BaO_2, anzuwenden empfohlen. Bariumoxyd nimmt bei dunkler Rothgluth in trockner, kohlensäurefreier Luft deren Sauerstoff auf, verwandelt sich in Bariumsuperoxyd; dieses giebt dann bei heller Rothgluth Sauerstoff ab, wird wieder Bariumoxyd, dieses wieder bei schwächerer Hitze im Luftstrome Bariumsuperoxyd u. s. f. Statt des Bariumoxyds wird auch **Bariumhydroxyd**, $Ba(OH)_2$ verwendet, das zur Vermeidung des Schmelzens beim Erhitzen, sowie zur feinen Vertheilung mit Calciumhydroxyd oder Magnesia gemengt werden muss; es wird in einem raschen Luftstrome dunkler Rothgluth ausgesetzt zu Bariumsuperoxyd, dieses beim Ueberleiten eines Wasserdampfstromes unter Sauerstoffentwicklung zu Bariumhydroxyd, dieses im Luftstrome erhitzt wieder zu Superoxyd u. s. f.

$$\alpha.\quad 2\,Ba(OH)_2 + O_2 = 2\,BaO_2 + 2\,H_2O$$
$$\beta.\quad 2\,BaO_2 + 2\,H_2O = Ba(OH)_2 + O_2$$

Leider verliert das regenerirte Bariumoxyd bei längerem Gebrauch die Eigenschaft Sauerstoff aufzunehmen, weshalb das Verfahren nicht Eingang gefunden hat. Ebenso erging es einer

Fabrikationsmethode, welche sich auf die von Mallet 1867 gemachte Entdeckung gründete, dass Kupferchlorür zwischen 100 und 200° im feuchten Luftstrom in Kupferoxychlorid verwandelt wird, dieses beim Erhitzen auf 400° allen Sauerstoff abgiebt, das zurückbleibende Kupferchlorür wieder zu Oxychlorid wird u. s. f. Technische Bedeutung hat zur Zeit fast ausschliesslich nur ein von Tessié du Mothay ausgebildetes Verfahren, wonach seit längerer Zeit in französischen und belgischen Fabriken Sauerstoff dargestellt wird; es gründet sich darauf, dass ein Gemenge von Braunstein und Natriumhydroxyd in dunkler Rothgluth bei Zutritt kohlensäurefreier Luft Natriummanganat giebt, und dieses wieder bei derselben Temperatur in überhitztem Wasserdampf in Natriumhydroxyd, Manganoxyd und Sauerstoff zerfällt:

$$\alpha.\quad 2\,MnO_2 + 4\,NaOH + O_2 = 2\,Na_2MnO_4 + 2\,H_2O$$
$$\beta.\quad 2\,Na_2MnO_4 + 2\,H_2O = 4\,NaOH + MnO_3 + O_3$$

im Luftstrome erhitzt wird dann auch dieser Rückstand alsbald Natriummanganat enthalten und dessen Zersetzung von Neuem herbeigeführt. Nach diesem Verfahren wird 1 cbm 90-procentiger Sauerstoff für 12 bis 25 Pfennige gewonnen.

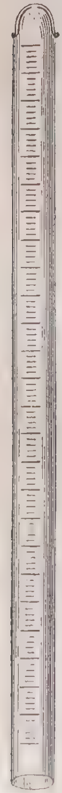
Sauerstoff ist ein farbloses, geruch- und geschmackloses Gas von 1·1056 spec. Gew. Sein Spectrum s. Spectraltafel 13. Es lässt sich zu einer Flüssigkeit condensiren. Cailletet in Paris wies am 16. Decbr. 1877 nach, dass es bei 300 Atmosphären Druck und — 29° noch Gas blieb, aber dann bei sich verminderndem Druck so rasch ausdehnte, dass es bei der dabei um 200° sinkenden Temperatur Nebel bildete, die durch Verflüssigung oder Festwerden des Sauerstoffs erzeugt waren. Als Pictet in Genf es aber am 22. Decbr. 1877 in einer schmiedeeisernen Flasche einem Druck von 320 Atmosphären, zugleich einer Abkühlung auf — 140° aussetzte, wurde es beim Oeffnen des Hahns der Flasche in einem kräftigen Strahl aus der Oeffnung hinaus geschleudert (in Folge der hierdurch bewirkten noch weiteren beträchtlichen Wärmeabsorption). Bei der Beobachtung dieses Sauerstoffstrahles durch ein Nicol'sches Prisma zeigte sich eine starke Polarisation des Lichtes, und Pictet schloss daraus, dass in dem flüssigen Sauerstoffstrahl auch feste Sauerstofftheilchen, wahrscheinlich kleine Krystalle von Sauerstoff enthalten waren. Sauerstoffgas ist nicht zu entzünden, unterhält aber die Verbrennung anderer Körper lebhaft. Von Wasser und Alkohol wird es absorbirt: Während bei 0° und 760 mm Druck 100 Vol.

Wasser 4·114 Vol. Sauerstoff aufnehmen, nehmen sie bei 10° nur 3·25 Vol., bei 20° = 2·838 Vol. auf; dagegen nehmen 100 Vol. Alkohol bei 0° bis 25° stets gleich 28·397 Vol. auf. Einige Metalle, wie Silber, Kupfer, absorbiren im geschmolzenen Zustande Sauerstoff und entlassen ihn plötzlich beim Erkalten, sie spratzen.

Zu erkennen ist Sauerstoff an seiner Eigenschaft die Verbrennung anderer Körper zu unterhalten und zu beschleunigen; ein glimmendes Holzspänchen wird im Sauerstoff stark leuchten, oder sich gar entzünden und mit glänzender Flamme verbrennen. Er theilt diese Eigenschaft mit dem Stickoxydulgase, N_2O, unterscheidet sich aber von ihm dadurch, dass er mit Stickoxydgas zusammentreffend sich mit diesem sogleich zu rothgelbem Stickstoffdioxydgas verbindet, Stickoxydulgas sich damit aber nur mischt, die Mischung farblos bleibt. Freien Sauerstoff erkennt man in Gasgemischen sogleich daran, dass er eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure dunkelroth, noch besser nach O. Löw eine mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemachte Lösung von Pyrogallo-Chinon blau färbt. Letzteres stellt man dar, indem man 10 g Pyrogallussäure und 25 g Natriumphosphat in 250 cbcm Wasser löst, diese Lösung mit Luft oder Sauerstoff bei 25° wenigstens ½ Stunde schüttelt; etwas Pyrogallo-Chinon scheidet sich krystallinisch ab. Hoppe-Seyler wendet Hämoglobinlösung an zur Erkennung selbst sehr geringer Mengen Sauerstoff in Gasgemischen und Flüssigkeiten. Hämoglobin wird durch Sauerstoffaufnahme in Oxyhämoglobin umgewandelt, und während letzteres zwei Absorptionsbänder im Spectrum zeigt, zeigt ersteres nur einen Streifen (s. Spectraltafel 15 u. 16). Zur Darstellung von Hämoglobinlösung leitet man Wasserstoffgas in stark mit Wasser verdünntes Rindsblut, bis die beiden Absorptionsstreifen des darin vorkommenden Oxyhämoglobins verschwunden sind, auch nach weiterem halbstündigen Durchleiten des Wasserstoffgases jede Spur von atmosphärischer Luft ausgetrieben ist. Diese Hämoglobinlösung bringt man möglichst bei Luftabschluss in das Gasgemisch, oder die Flüssigkeit, welche auf Sauerstoff geprüft werden soll und prüft alsbald die Mischung, ob das Spectrum des Oxyhämoglobins wieder auftritt; es zeigen die zwei Absorptionsstreifen eine Bildung von Oxyhämoglobin aus Hämoglobin, also eine Sauerstoffnahme des letzteren an.

In Gasgemengen bestimmt man die Menge des Sauerstoffs wohl dadurch, dass man aus dem, über Quecksilber in einem calibrirten Glasrohr gesammelten, gemessenen Gasvolumen erst Kohlendioxydgas durch eine an langem Platindraht befestigte Kaliumhydroxydkugel absorbiren lässt, dann das Gasvolumen wieder bestimmt, darin eine mit alkalischer Lösung von Pyrogallussäure getränkte und ebenfalls an Platindraht befestigte Kohkskugel einige Zeit lässt, und abermals die Verminderung des Gasvolumens bestimmt. Der Sauerstoff ist absorbirt, die letzte Gasvolumenabnahme = dem Volumen Sauerstoff. Natürlich sind die Volumbestimmungen stets unter Berücksichtigung von Druck, Temperatur und Tension des Wasserdampfes zu machen (S. 27 u. 199). Häufig werden Sauerstoffbestimmungen in einem Gasgemenge nach Entfernung aller anderen durch Absorptionsmittel zu entfernenden Gase durch Zusatz eines gemessenen Volumens Wasserstoff, und Entzündung dieses Gemenges in einem Eudiometer, Fig. 110, durch einen hindurchschlagenden elektrischen Funken gemacht. Ein Eudiometer ist eine 0·5 bis 0·6 m lange Glasröhre von 20 mm Durchmesser, an einem Ende zugeschmolzen; in ihrer Wölbung sind seitwärts zwei gegenüberstehende Platindrähte eingeschmolzen, die innen an der Wölbung hinlaufen, an ihren Enden etwa 2 mm von einander abstehen. Die Röhre trägt aussen eine aufgeätzte Millimeterscale und ist calibrirt, d. h. ihr Rauminhalt ist ausgemessen. Dazu bedient man sich eines an einem Ende geschlossenen Glasröhrchens, das genau so viel Quecksilber fassen kann, als eine ganz bestimmte Anzahl von Raumtheilen erfüllen würde, in die das Instrument getheilt werden soll. Solches Messröhrchen erhält man, wenn man genau 67·975 g Quecksilber von 4° abwägt und ein Glasröhrchen so weit abschneidet und abschleift, bis es von dieser Quecksilbermenge nach dem Schliessen mit einer Glasplatte ganz genau erfüllt wird. Da das spec. Gew. des Quecksilbers bei 4° = 13·595 ist, 1 cbcm Wasser von 4° = 1 g wiegt, so werden 5 × 13·595 = 67·975 g Quecksilber von 4° den Raum von 5 g Wasser von 4°, oder 5 cbcm einnehmen, das Röhrchen mithin 5 cbcm Rauminhalt haben. Jedesmal nach dem Füllen des Röhrchens mit Quecksilber wird es mit der Glasplatte geschlossen, dann sein Inhalt vorsichtig in

Fig. 110.



das vertical stehende Eudiometer gegossen; alle dabei an die Wand des Rohres sich ansetzenden Luftblasen werden mittelst blanken Eisendrahts entfernt, erst dann wird der Theilstrich der Millimeterscale abgelesen und notirt, bis zu welchem das eingegossene Quecksilber reicht. So fährt man mit dem Eingiessen des Quecksilbers fort, bis das Eudiometer fast ganz gefüllt ist. Der Raum zwischen den notirten Theilstrichen der Scale beträgt 5 cbcm, es lässt sich leicht eine Tabelle berechnen, welche für jeden dazwischen liegenden Theilstrich der Scale den Rauminhalt des Eudiometers angiebt. Die Millimeterscale auf dem Eudiometer gestattet, dass man beim Abmessen des darin enthaltenen Gases die Länge der über das allgemeine Quecksilberniveau herausragenden Quecksilbersäule messen und berechnen kann, unter welchem Druck das Gas im Eudiometer steht (S. 27). Ist durch einen vorläufigen Versuch mit pyrogallussaurem Kalium festgestellt, dass das zu prüfende Gasgemenge vorwiegend Sauerstoff enthält, so lässt man das 3- bis 10fache Volumen Wasserstoffgas hinzu, ist es sauerstoffarm, so genügt die doppelte Menge Wasserstoff. Das im Eudiometer über Quecksilber befindliche Gasgemenge wird nun dadurch entzündet, dass man das eine herausragende, in ein Oehr umgebogene Ende Platindraht mit einer in Thätigkeit befindlichen Elektrisirmaschine, oder dem Knopf einer geladenen sogenannten Leydener Flasche verbindet, während man das andere herausragende Ende Platindraht in der Hand hält, oder sonst mit der Erde in Berührung bringt. Es springt innerhalb des Eudiometers von einem Platindraht zum andern ein elektrischer Funken über und entzündet das Gasgemisch, wobei 2 Vol. Wasserstoff sich mit 1 Vol. Sauerstoff unter Explosion zu Wasser vereinigen, also das Gasvolumen sich mindern muss. Ist unter Berücksichtigung von Temperatur und Barometerstand das zu prüfende Gas vor und nach Zulassen von Wasserstoffgas, ebenso seine Volumverminderung nach der Entzündung auch unter Berücksichtigung der Tension des Wasserdampfs bei der herrschenden Temperatur im Eudiometer gemessen, und sind alle Volume auf 0° und 760 mm Druck berechnet worden, so ist $\frac{1}{3}$ des nach der Entzündung verschwundenen Gasvolumens als Sauerstoff anzusehen und aufs Ganze zu verrechnen.

Gebundener Sauerstoff, z. B. in den meisten Metalloxyden, lässt sich dadurch bestimmen, dass man über eine gewogene Menge derselben im glühenden Zustande trocknes Wasserstoffgas fortleitet; dieses vereinigt sich mit dem Sauerstoff zu Wasser, dessen Dampf durch ein vorher gewogenes, mit Wasser leicht absorbirendem grobpulvrigen Calciumchlorid gefülltes Glasrohr geleitet wird. Der Gewichtsverlust, welchen die zu Metall reducirten Metalloxyde erlitten haben, oder $^8/_9$ der Gewichtszunahme des Calciumchloridrohrs entsprechen der Gewichtsmenge des vorhanden gewesenen Sauerstoffs. Einige Metalloxyde, z. B. Silberoxyd, verlieren beim Glühen ihren Sauerstoff, seine Menge berechnet sich aus dem Gewicht des zurückbleibenden Metalls; Metallsuperoxyde geben beim Glühen den Sauerstoff in der Regel nur theilweis ab. In organischen Stoffen wird Sauerstoff nicht direct bestimmt, sondern berechnet; seine Menge ist gleich dem Rest, welcher bleibt, wenn alle anderen Elemente in dem organischen Stoff bestimmt worden sind.

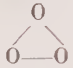
Ozon, activer Sauerstoff. Sauerstoff besitzt ein verhältnissmässig viel geringeres Vereinigungsbestreben als Chlor, Jod, Brom. Es giebt aber auch Sauerstoff, der diesen Elementen hinsichtlich seines Vereinigungsbestrebens nicht nachsteht, der sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Körpern verbindet, die gewöhnlichen Sauerstoff gar nicht, oder erst beim Erhitzen aufnehmen; er ist activer, wirkt energischer als jener auf chemische Verbindungen ein, zeichnet sich durch einen eigenthümlichen Geruch aus und wird zum Unterschiede von gewöhnlichem Sauerstoff activer Sauerstoff oder Ozon (ὄζειν, riechen) genannt.

Schon 1785 hatte van Marum angegeben, dass ein eigenthümlicher Geruch wahrzunehmen sei, wenn in einem Raum eine Elektrisirmaschine thätig war, oder elektrische Funken anhaltend durch Sauerstoff oder Luft hindurch schlugen. Auch Schönbein bemerkte 1840 diesen Geruch, als Phosphor halb mit Wasser bedeckt in atmosphärischer Luft sich langsam oxydirte, ferner als Wasser durch Elektrolyse zersetzt wurde. Die durch Phosphor riechend gemachte Luft, ebenso der durch Wasserzersetzung erhaltene riechende Sauerstoff wirkten so energisch wie Chlor bleichend auf Pflanzenfarben ein und machten aus Kaliumjodidlösung Jod frei, so dass sie an diesen Eigenschaften zu erkennen waren. Schönbein, der Entdecker des Ozons, meinte zwei Arten dieses Gases unterscheiden zu müssen, Ozon und Antozon, die beide beim Zusammentreffen zu gewöhnlichem Sauerstoff sich vereinigen sollten; allein 1870 erkannten Engler und Nasse das Antozon Schönbein's für

Wasserstoffsuperoxyd, seitdem kennt man nur ein Ozon. Ueber das Wesen desselben haben verschiedene Ansichten existirt. Schönbein hielt es für ein neues Element, das aus dem Stickstoff der Luft, den er für eine Wasserstoffverbindung des Ozons ansah, entstanden sei; das Auftreten von Ozon bei Wasserzersetzung durch Elektrolyse kam auf Rechnung eines Luftgehalts des Wassers, luftfreies Wasser sollte kein Ozon liefern. Williamson und Baumert hielten es für eine höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs, H_2O_3, denn ozonhaltige Luft verlor in Glühhitze ihren Ozongeruch, es konnte dabei doch nicht ein Element zerstört, nur eine Verbindung zersetzt werden. Marignac und de la Rive traten dieser Ansicht entgegen; Andrews wies nach, dass vollständig trocknes Ozon in Glühhitze sich ohne Abscheidung auch nur einer Spur Wasser in gewöhnlichen Sauerstoff verwandele, und mit Tait zusammen stellte er fest, dass Ozon verdichteter Sauerstoff sei, der aus gewöhnlichem unter Volumverminderung entstehe, beim Erhitzen unter Volumvergrösserung in gewöhnlichen Sauerstoff sich umwandele. Diese Ansicht gilt noch jetzt für die richtige. Es haben Soret 1865 und Brodie 1871 die von Odling ausgesprochene Vermuthung experimentell bestätigt, dass beim Uebergange des Sauerstoffs in Ozon eine Verdichtung von 3 zu 2 stattfinde, das Volumgewicht des Ozons anderthalbmal grösser als das des Sauerstoffs sei. Während ein Molekül Sauerstoff aus zwei Atomen besteht und sein Molekulargewicht $2 \times 16 = 32$ ist, besteht ein Molekül Ozon aus drei Atomen Sauerstoff und sein Molekulargewicht ist $3 \times 16 = 48$:

$O{=}O$

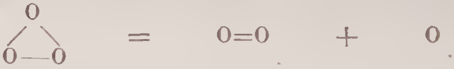
Sauerstoffmolekül.



Ozonmolekül.

Alle Vorgänge, durch welche Sauerstoff in Ozon verwandelt wird, spalten sein Molekül in zwei Atome, die ein ungleich grösseres Bestreben haben, sich mit anderen Körpern zu vereinigen, als das Molekül, in dem die zwei Atome gegenseitig gebunden sind. Doch wird beim Ozonisiren des Sauerstoffs stets nur ein kleiner Theil der Moleküle in Atome gespalten, ein weit grösserer Theil bleibt unverändert; an diese lagern sich die frei gewordenen Atome, es entstehen Ozonmoleküle. Dafür spricht nicht nur die Verdichtung des Sauerstoffs bei seiner Ozonisation von 3 zu 2 Volumen, sondern auch die von Soret gemachte Beobachtung, dass Ozon beim Erhitzen auf 270 bis 300° sich unter Volumvergrösserung von 2 zu 3 in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt, und an gewisse Körper Sauerstoff abgiebt, ohne sein Volumen zu vermindern. In letzterem Falle wird ein Sauerstoffatom vom Ozonmolekül abgespalten und zur Oxydation verbraucht, es bleibt ein dem ursprünglichen Volumen Ozon gleiches Volumen gewöhnlicher Sauerstoff zurück.

Da die Kraft, mit welcher sich die Atome im Sauerstoffmolekül binden doppelt so gross ist, wie die, mit der sich die Atome im Ozonmolekül binden, so kann Ozon leichter Sauerstoff an andere Körper abgeben, sie oxydiren, als Sauerstoff. Tritt zu einem oxydirbaren Körper Ozon, so wird leichter eins der drei unter sich weniger fest verbundenen Sauerstoffatome abgegeben, als von hinzutretendem Sauerstoff, dessen beide Atome fester unter einander verbunden sind, es muss nothwendig ohne Volumverminderung gewöhnlicher Sauerstoff hinterbleiben:



Ozonmolekül. Sauerstoffmolekül. Sauerstoffatom.

Nicht immer, aber meistens, jedoch stets nur in geringer Menge kommt Ozon in der Luft vor; Zenger fand in 100 l = 0·001 bis 0·02 mg. Seine Entstehung ist zum Theil auf elektrische Entladungen zurückzuführen, weniger auf Vegetationsvorgänge, da nach Belluci Pflanzen im Sonnenlicht ozonfreien Sauerstoff ausscheiden. Ozon fehlt häufig in der Luft grosser Städte, weil es hier gleich zur Oxydation anderer Körper verwendet wird; dagegen ist es fast stets in Landluft, namentlich in Seeluft, in der es zuweilen am Geruch zu erkennen ist, was erklärlich ist, da nach Gorup-Besanez bei raschem Verdunsten von Wasser mit grosser Oberfläche Ozon auftreten soll.

Bisher ist Ozon nicht frei von Sauerstoff oder Luft erhalten worden, obgleich sich Sauerstoff vollständig in Ozon verwandeln lässt bei Anwesenheit von Stoffen, die sich in ihm in dem Maasse oxydiren, als es entsteht. Wie schon erwähnt bildet sich Ozon bei anhaltendem Hindurchschlagen elektrischer Funken durch Sauerstoff oder Luft; auch der bei elektrolytischer Zersetzung von Wasser oder verdünnter Schwefelsäure am + Pol sich abscheidende Sauerstoff ist ozonhaltig, sein Ozongehalt von der Temperatur der Flüssigkeit und der Stromstärke abhängig. Nach

Schönbein sollte bei jeder Oxydation in gewöhnlicher, oder höherer Temperatur erst der Sauerstoff in Ozon übergehen, dieses dann oxydiren; ozonreich ist die Luft, die über halb mit Wasser bedecktem Phosphor, jedoch nicht unter 12°, verweilt, oder Sauerstoff, der langsam über feuchten Phosphor fortgeleitet ist. Nach Löw wird bei jeder langsamen oder lebhaften Verbrennung der Sauerstoff theilweis in Ozon verwandelt; die Luft, welche eine Flamme umgiebt oder durch sie hindurch geblasen ist, der Wasserdampf, welcher sich an kalten, glatten Körpern aus einer Flamme condensirt ist ozonhaltig; beim Verbrennen von Aether an der Luft, beim Entzünden eines Gemisches von Aetherdampf und Luft entsteht nach Böttger Ozon, dagegen beim Verbrennen von Alkohol nicht; Petroleumäther, Benzol ozonisiren den Sauerstoff der Luft bei Sommerwärme, namentlich unter dem Einfluss directen Sonnenlichts (Fudakowski); in directer Beleuchtung, auch bei gelindem Erwärmen in gewissen Grenzen, ozonisiren ätherische Oele, Kohlenwasserstoffe die Luft (Schaer), nur nehmen sie auch namhafte Mengen Ozon auf, wie schon Schönbein 1866 nachgewiesen hat.

Am einfachsten gewinnt man möglichst ozonreichen Sauerstoff durch elektrische Entladungen in Sauerstoff; man bedient sich dazu zweckmässig eines von W. Siemens angegebenen Apparates. Zwei dünnwandige Glasröhren, von denen die eine am einen Ende geschlossen und etwas enger wie die andere ist, sind so in einander gesteckt, dass der ringförmige Zwischenraum zwischen beiden Röhren überall gleich weit ist. Beide Röhren sind an einem Ende zusammengeschmolzen; das äussere Rohr ist mit einem zum ringförmigen Raum führenden Ansatzrohr versehen, am anderen Ende zu einem dünnen Rohr ausgezogen. Es wird dadurch ein Glasrohr mit hohlen Wänden gebildet, dessen Höhlung durch zwei möglichst weit von einander entfernte Ansatzröhren mit der Atmosphäre communicirt. Wird nun die äussere und die innere Oberfläche der doppelwandigen Röhre mit einer metallischen Belegung versehen und werden die Drahtenden der secundären Spirale eines kräftigen Inductionsapparates mit den Belegungen verbunden, so entladet sich der Inductionsstrom zwischen beiden durch die Glaswandungen hindurch und ozonisirt den Sauerstoff, den man getrocknet in langsamem Strom durch eine der Ansatzröhren eintreten lässt.

Sehr zu empfehlen ist die Anwendung eines von T. Wills angegebenen Ozonerzeugers, Fig. 111. Ein Eisencylinder *BB*, der an seiner Aussenfläche mit Stanniol belegt ist und dadurch kühl erhalten wird, dass man durch die Röhre *CC* eiskaltes Wasser strömen lässt, ist von einem nur wenig weiteren Glascylinder *AA* umgeben und communicirt mit Aussen mittelst der Röhre *CC*. In den engen Zwischenraum zwischen *A* und *C* wird durch die Röhre *D* Sauerstoff geleitet. Der äussere Glascylinder *A* von etwa 3 cm Durchmesser ist an beiden Enden mit messingenen, auf der inneren Seite mit Schellack überzogenen Deckeln geschlossen; er ist zum Theil bei *G* mit Stanniol überzogen, das verbindet ihn bei *F*, den Eisencylinder bei *E* mit den Drahtenden einer Inductionsspirale; es erfolgt die sogenannte stille Entladung, dabei bildet sich Ozon, das aus dem Rohre *D* ausströmt.

Fig. 111.

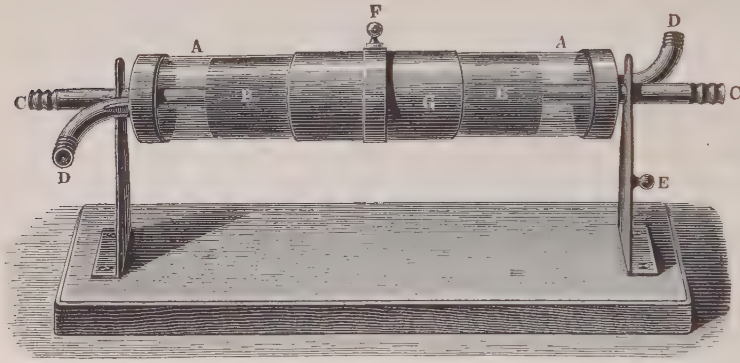
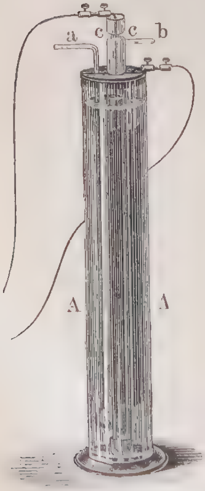


Fig. 112.



Kolbe empfiehlt einen Fig. 112 gezeichneten Apparat anzuwenden. In dem Glascylinder *AA*, der oben einen aus zwei Stücken bestehenden Holzdeckel trägt, steht, mitten durch letzteren hindurchgehend, ein 4 cm weites, unten geschlossenes Glasrohr, an welchem unten seitlich ein enges Glasrohr *a* angeschmolzen ist; letzteres ist so lang, dass es oben aus dem Cylinder hervorragt und hier umgebogen ist. Der Sauerstoff wird durch das Rohr *a* eingeleitet und tritt durch das oben befindliche Ansatzrohr *b*, nachdem er ozonisirt worden ist, wieder aus. In dem weiten Rohr ist frei schwebend ein zweites, etwas engeres Rohr eingehängt, das unten geschlossen, oben offen und bei *c* mit dem andern luftdicht verschmolzen ist, so dass das durch *a* einströmende Gas sich in dem engen Raum zwischen den beiden Röhren verbreiten muss und keinen anderen Ausweg als durch *b* findet. Die innere Röhre, wie der weite Cylinder sind nahezu zu gleicher Höhe mit einer Mischung von 1 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser gefüllt. In jede der beiden Röhren taucht ein langes, an einen starken Platindraht angeschmolzenes Platinblech. Beide Drähte werden mit einem Inductionsapparat in leitende Verbindung gebracht, während durch *a* trockner Sauerstoff streicht. Die metallische Belegung des Siemens'schen Apparates ist hier durch die die Elektricität leitende Schwefelsäure ersetzt, sie nimmt die von den Platinplatten zugeleitete Elektricität auf, und lässt sie durch die Glaswandungen zu der auf der anderen Seite befindlichen Säure übertreten.

Bei Darstellung des Ozons sind Kautschukröhren und Körke zu vermeiden, da sie durch Ozon unter seiner Umwandlung in Sauerstoff zerstört werden. Man muss es durch in einander geschliffene Glasröhren unmittelbar in die Gefässe leiten, in welchen man es verwenden will.

Auch auf chemischem Wege wird ozonhaltiges Sauerstoffgas erzeugt bei Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf trocknes Kaliumpermanganat unter 75° (Houzeau), oder Bariumsuperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur, auch auf andere Superoxyde; jedoch ist der Ozongehalt des so gewonnenen Sauerstoffs stets gering, diese Darstellung des Ozons im Grossen nicht zu empfehlen.

Das Ozon ist ein farbloses, bisher weder durch Abkühlung noch Druck zu einer Flüssigkeit condensirtes Gas von 1·658 spec. Gew., das eigenthümlich chlorähnlich riecht, in höherer Temperatur, ebenso langsam durch Sonnenlicht sich in gewöhnliches Sauerstoffgas unter Vergrösserung seines Volumens um $\frac{1}{3}$ verwandelt. Die Geschwindigkeit, mit der es sich freiwillig in Sauerstoffgas verwandelt, ist um so grösser, je weniger es mit Sauerstoffgas gemischt ist. Sauerstoffgas mit 2·2 Proc. Ozon enthielt nach einem Tage 2·1, nach fünf Tagen 1·2, nach 14 Tagen 0·4, nach 16 Tagen gar kein Ozon mehr (Berthelot). Ozonreicher Sauerstoff ist nicht athembar, bewirkt Athemnoth, Entzündung der Schleimhäute, selbst Blutspeien, tödtet kleinere Thiere in verhältnissmässig kurzer Zeit. Ozon wirkt stark oxydirend, auch auf Körper, welche Sauerstoff nicht, oder erst in höherer Temperatur oxydirt: Phosphor wird zu phosphoriger Säure, dann zu Phosphorsäure, Arsentrioxyd, Kaliumnitrit werden bei Gegenwart von Wasser oxydirt; alle Metalle, mit Ausnahme des Goldes, Platins und der Platinmetalle, werden meistens in ihre höchsten Sauerstoffverbindungen übergeführt. Wasser wird aber nicht in Wasserstoffsuperoxyd, Stickstoff und Wasserstoff weder für sich noch bei Anwesenheit von Wasser oxydirt, wohl aber Ammoniak unter Bildung von Sauerstoff und Wasserstoffsuperoxyd in Ammoniumnitrit verwandelt, das sich mit dem Wasserstoffsuperoxyd bald in Ammoniumnitrat und Wasser umsetzt (Carius):

$$2NH_3 + 4O_3 = \underbrace{NH_4NO_2 + H_2O_2}_{NH_4NO_3 + H_2O} + 4O_2$$

oder:

$$2NH_3 + 4O_3 = NH_4NO_3 + H_2O + 4O_2.$$

Während trocknes Kaliumjodid durch Ozon nicht verändert wird, scheidet letzteres aus Kaliumjodidlösung, also unter Mitwirkung des Wassers, Jod aus, wirkt dann wie Chlor ($2KJ + O_3 + H_2O = J_2 + 2KOH + O_2$); durch weitere Einwirkung von Ozon auf Jod wird es nach Ozier zu jodiger Säure, Unterjodsäure, Jodsäure, selbst Ueberjodsäure oxydirt. Guajactinctur wird durch Ozon gebläuet, Oxydulsalze von Zinn, Eisen, Mangan, Thallium werden Oxydsalze, Metallsuperoxyde verwandelt es in Oxyde unter Sauerstoffbildung; es bleicht Indigo, zerstört andere organische Farbstoffe, zersetzt unter Umständen die meisten organischen Stoffe. Es ist in Wasser löslich, wird von wässriger Oxalsäurelösung, auch von Terpentinöl, Zimmtöl und anderen ätherischen Oelen reichlich unzersetzt aufgenommen. 1 Vol. Wasser absorbirte nach Carius bei 1° und 760 mm Druck im Mittel 0·834 Vol. Ozon (berechnet), nahm aber nach Schöne bei 18·2° und 741 mm Druck aus ozonhaltigem Sauerstoff nur 0·00881 Vol. Ozon auf. Eine Lösung des Ozons in Wasser ist von Lender als Heilmittel bei Tuberculose, Gelenkrheumatismus, Asthma, Gicht empfohlen, wird als

Ozonwasser in den Handel gebracht; ein für medicinische Verwendung von Krebs, Kroll u. Comp. in Berlin dargestelltes Ozonwasser enthielt nach Carius in einem Volumen 0·00445 Volumen Ozon. Einen nennenswerthen Ozongehalt wird solches Wasser nur besitzen, wenn es frisch bereitet, nach Darstellung sogleich möglichst auf 0° abgekühlt und so aufbewahrt worden ist; denn wie Schöne und Carius gefunden haben, nimmt der Ozongehalt des Wassers bei gewöhnlicher Temperatur langsam ab, nach kurzer Zeit ist sein Ozon ganz verschwunden.

Zur Darstellung des Ozonwassers wird ein mindestens 0·5 Proc. Ozon enthaltendes Sauerstoffgas, wie es in oben angegebenen Apparaten leicht gewonnen werden kann, lange Zeit durch luftfreies, bei 1° abgekühltes Wasser geleitet, bis es nichts mehr aufzunehmen vermag; die Flaschen müssen mit Glasstöpsel verschlossen, alles Organische bei seiner Bereitung möglichst ausgeschlossen werden. Einen aus Bimsteinpulver, Paraffin, Wachs und Colophonium bereiteten Kitt empfiehlt Jeremin zum Verschluss der Flaschen zu verwenden, da er von Ozon nicht verändert wird. Das Präparat riecht eigenthümlich, ähnlich, aber doch bestimmt anders wie Chlor, unterchlorige Säure, salpetrige Säure; eine in Ozonwasser eingetauchte Hand riecht noch lange nach dem Herausnehmen und Trocknen nach Ozon; es bleicht Lackmuspapier, röthet es auch wohl zuerst schwach, entfärbt Indigolösung, zeigt alle oben angeführten Reactionen des Ozons mehr oder weniger deutlich je nach seinem Ozongehalt.

Nicht selten ist „Ozonwasser des Handels“ ozonfrei, was aus seinem Verhalten beim Aufbewahren zu erklären ist; zuweilen zeigt es bei schwachem Ozongeruch die Ozonreactionen, enthält aber oft Chlorverbindungen. Behrens und Jacobsen halten das Ozonwasser des Handels überhaupt nur für eine verdünnte wässrige Lösung von unterchloriger Säure, und Rammelsberg will reinem Wasser alle Eigenschaften des Ozonwassers des Handels mitgetheilt haben, indem er in dasselbe längere Zeit einen durch Chlorkalklösung gegangenen Luftstrom leitete. Jedenfalls muss man das Ozonwasser des Handels vor dem Verbrauch auf Ozongehalt prüfen, es bei niedriger Temperatur aufbewahren; am besten stellt man es zum Gebrauch immer frisch mittelst eines der angegebenen Apparate dar.

Mit ozonhaltigem Sauerstoff behandeltes Terpentinöl verhält sich wie eine Ozonlösung, giebt Ozon an andere Körper ab. Aehnlich wie Terpentinöl scheinen auch die rothen Blutkörperchen des Thierorganismus sich gegen Ozon zu verhalten und wahrscheinlich ist es, dass der beim Athmen von den Blutkörperchen aufgenommene Sauerstoff ozonisirt wird, die Blutkörperchen beim Stoffwechsel Ozon an die zu oxydirenden Substanzen abgeben.

Zu erkennen ist Ozon bei grösserer Menge an seinem eigenthümlichen Geruch, bei geringer an der Bläuung eines mit dünner Kaliumjodid-, oder Cadmiumjodid-Stärkmehlkleister-Lösung bestrichenen Papierstreifens, weil Ozon aus Jodiden Jod frei macht und dieses mit Stärkmehl blaues Jodstärkmehl bildet; ferner an der Bläuung eines mit Kaliumjodidlösung getränkten rothen Lackmuspapierstreifens, die das durch Ozon aus Kaliumjodidlösung neben Jod frei werdende Kaliumhydroxyd veranlasst; an der Bräunung eines mit Thalliumchlorürlösung bestrichenen Papierstreifens, die entstehendes Thalliumoxyd hervorruft (s. Wasserstoffsuperoxyd), jedoch nach Lamy nur dann, wenn die gebräunten Papierstreifen auch durch Guajacharzlösung gebläuet werden; ferner an der Braunfärbung eines mit Manganchlorürlösung getränkten Papierstreifens, die durch gebildetes Mangansuperhydroxyd verursacht wird. Aus der Intensität der eintretenden Färbungen schliesst man auf den Ozongehalt, z. B. der Luft.

Zur quantitativen Bestimmung des Ozons in ozonreichen Gasgemischen wird ein genau gemessenes Volumen derselben durch in einem Kugelapparat befindliche Kaliumjodidlösung geleitet, darnach die herausgenommene Lösung mit Salzsäure angesäuert und in ihr das frei gewordene Jod nach einer der S. 245 angegebenen Methoden maassanalytisch bestimmt. Ozon macht aus der Kaliumjodidlösung Jod frei, aber es entsteht zugleich Kaliumhydroxyd, in dessen Lösung sich Jod als Kaliumjodid und Kaliumjodat wieder löst; kommt hinterher aber überschüssige Salzsäure hinzu, so wird das Jod beider Salze wieder frei unter Bildung von Kaliumchlorid und Wasser:

$$3O_3 + 6KJ + 3H_2O = \underbrace{3J_2 + 6KOH}_{5KJ + KJO_3 + 3H_2O} + 3O_2$$

$$\begin{array}{rc} \text{Dazu:} & 6HCl \\ \hline & 3J_2 + 6KCl + 3H_2O \end{array}$$

100 Th. ausgeschiedenes Jod = 18·89 Th. Ozon.

In der Medicin findet Ozon zu Inhalationen und als Ozonwasser beschränkte Anwendung, wenig wird es in der Industrie verwendet zum Bleichen von Geweben, vergilbten Kupferstichen, Drucksachen, von Elfenbein, indem man dieses wochenlang unter Photogen oder anderen flüchtigen Oelen liegend dem Sonnenlicht und der Luft aussetzt, wobei letztere ozonisirt wird und bleicht;

auch ist mittelst Ozons Weingeist in Aldehyd übergeführt, der stellenweis in der Farbenindustrie Verwendung findet.

Verbindungen des Sauerstoffs. Man kennt Sauerstoffverbindungen aller isolirten Elemente, nur keine des Fluors. Zwar nicht mit allen, aber den meisten vereinigt sich Sauerstoff mehr oder weniger leicht direct; viele nehmen ihn sofort, und sehr begierig schon bei gewöhnlicher Temperatur aus der Luft unter allen Verhältnissen auf, bilden mit ihm oft mehr als eine Verbindung nach bestimmten Volum- und Gewichtsverhältnissen; mit anderen vereinigt er sich nur allmälig, zuweilen erst bei feiner Vertheilung derselben, oder erhöhter Temperatur. Es findet bei diesem Vorgange stets Wärmeentwicklung statt und tritt dabei gleichzeitig Lichtentwicklung, also Feuererscheinung ein, so heisst der Vorgang Verbrennung. Doch nicht allein die Mehrzahl der Elemente, sondern auch viele ihrer Verbindungen, eine grosse Zahl organischer und unorganischer Körper vermögen unter günstigen Verhältnissen Sauerstoff, auch aus der Luft, aufzunehmen und erleiden nicht selten bei genügender Temperaturerhöhung eine Verbrennung.

Es war Lavoisier, der 1782 experimentell bewies, dass die Verbrennungserscheinungen durch eine Vereinigung brennender Körper mit Sauerstoff bedingt seien; er stellte die noch heute gültige Verbrennungstheorie auf, stürzte die von Stahl im ersten Viertel des vorigen Jahrhunderts begründete Phlogistontheorie, wonach jeder brennende Körper einen freilich nie gesehenen, hypothetischen Stoff, Brennstoff oder Phlogiston, abgeben sollte, die Verbrennungserscheinungen also durch Trennung eines Stoffes vom brennenden Körper bedingt sein sollten. Bei jeder Verbrennung findet ein chemischer Process statt, die Vereinigung von Sauerstoff mit einem Körper oder einem Theil seiner Elemente zu neuen chemischen Verbindungen, und insofern jeder Process, welcher die chemische Vereinigung des Sauerstoffs mit irgend einem Körper zur Folge hat, eine Oxydation genannt wird, findet bei Verbrennung der Körper eine Oxydation derselben statt, allerdings mit der Ausnahme, dass einige Elemente und Verbindungen auch in Chlor oder Schwefeldampf unter Feuererscheinung sich mit diesen verbinden, ihre Verbrennung also ohne Sauerstoffaufnahme erfolgt.

Veranlassung zur Verbrennung eines Körpers giebt in einigen Fällen seine feine Vertheilung: Frisch bereitetes fein vertheiltes

Eisen, wie es durch Reduction von Eisenoxyd mittelst Wasserstoffs erhalten wird, fein vertheiltes, mit Kohle gemengtes Kaliumsulfid, durch Glühen eines Gemenges von Kaliumsulfat und Kohle bei Luftabschluss erhalten, nehmen unter starkem Erglühen aus der Luft Sauerstoff auf, weil sie derselben im Verhältniss zu ihrer Masse eine sehr grosse Oberfläche bieten; solche Körper heissen Pyrophore. In einzelnen Fällen ist die Verdichtung des Sauerstoffs Veranlassung zu einer Verbrennung: Gewisse Metalle, namentlich fein vertheiltes Platin, haben die Eigenschaft auf ihrer Oberfläche Sauerstoff anzusammeln und zu verdichten; kommt dann Wasserstoff dazu, so verbindet es sich mit dem Sauerstoff zu Wasser unter Feuererscheinung; man macht Anwendung von dieser Eigenschaft des Platinschwamms in Döbereiner's Zündmaschine. In den meisten Fällen bewirkt aber eine allerdings für die verbrennlichen Stoffe sehr verschiedene Temperaturerhöhung ihre Verbrennung. Es kommt vor, dass die Verbrennungstemperatur eines Körpers von selbst bei seiner Sauerstoffaufnahme erreicht wird, er entzündet sich von selbst. Ein bestimmter Phosphorwasserstoff entzündet sich sogleich, wenn er an die Luft kommt; Phosphor leuchtet bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, weil er schon unter 10° langsam Sauerstoff aufnimmt, allmälig aber steigert sich die Temperatur, und ist sie auf 60° gestiegen, so entzündet er sich von selbst und verbrennt zu Phosphorpentoxyd. In der Regel müssen aber verbrennliche Körper für ihre Verbrennung durch Entzündung auf die nöthige Temperatur gebracht werden. Schwefel oxydirt sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft, erwärmt sich also auch nicht, wird er aber entzündet, dabei mindestens auf 250° erhitzt, so verbrennt er zu Schwefeldioxyd.

Die bei einer Verbrennung auftretende Flamme ist immer ein brennendes Gas, das in Folge eines oder mehrerer vor sich gehender chemischer Processe auf der zur Verbrennung genügenden Temperatur erhalten wird; treten solche Processe plötzlich ein, so erfolgt in Folge grosser Wärmeentwicklung eine plötzliche Ausdehnung der Gase, unter momentanem Aufleuchten eine Explosion; treten die Processe aber allmälig ein, so entsteht eine ruhig brennende Flamme, die sehr verschiedene Temperaturen besitzt, leuchtend und nicht leuchtend sein kann. Eine leuchtende Kerzenflamme besteht nach Davy aus einem inneren am Docht befindlichen dunkeln Kegel unverbrannten Gases, das sich durch Zersetzung des Kerzenmaterials in der hohen Temperatur bildete, aus dem den dunkeln Kegel umgebenden leuchtenden Mantel, in dem eine unvollständige Verbrennung der Gase unter Ausscheidung weissglühender Kohle erfolgt, und aus der diesen Mantel umgebenden äusseren Hülle, in der eine vollständige Verbrennung stattfindet, die aber nicht leuchtet. Leuchten wird eine Flamme, wenn in ihr während des Brennens feste Körper ausscheiden, auf hohe Temperatur gebracht werden und Lichtstrahlen aussenden. In einer Kerzenflamme ist es fein vertheilter Kohlenstoff, der durch die Verbrennung eines Theils der Gase zum Weissglühen gebracht wird; eine Sumpfgasflamme leuchtet nicht, denn der zutretende Sauerstoff reicht hin, um Kohlenstoff und Wasserstoff des Gases zu Kohlendioxydgas und Wasserdampf zu verbrennen, es scheidet sich in ihr nichts Festes aus; eine Aethylengas enthaltende Flamme dagegen leuchtet, denn Aethylen enthält noch einmal so viel Kohlenstoff als Sumpfgas und diese grössere Menge Kohlenstoff scheidet sich, da für ihre Verbrennung nicht genügend Sauerstoff hinzutreten kann, in dem brennenden Gase aus; der Kohlenstoff wird glühend und leuchtet, bis er endlich auch zu Kohlendioxyd verbrennt. Dass eine nicht leuchtende Flamme durch darin zum Glühen gebrachte feste Körper leuchtend wird, lässt sich an einer an und für sich nicht leuchtenden Wasserstoffgasflamme nachweisen; sie wird leuchtend, sobald in dieselbe ein darin zum Glühen kommender Platindraht gehalten wird. Die Anwesenheit von Kohle in einer leuchtenden Kerzen- oder Gasflamme ist leicht nachzuweisen, sie scheidet sich als Russ an einer darüber gehaltenen Porcellanplatte aus. Wird aber Luft in das Innere einer Leuchtgasflamme geleitet, so wird sie nicht weiter leuchten, auch keinen Russ mehr absetzen, wie sich bei der Flamme des bekannten, in chemischen Laboratorien viel gebrauchten Bunsen'schen Brenners zeigt. Man meinte diese Erscheinung damit erklären zu können, dass das innerhalb der Flamme eintretende Sauerstoffgas der Luft den sonst ausscheidenden und leuchtenden Kohlenstoff verbrenne, ehe er ausscheiden könne; allein da auch nicht oxydirend wirkende Gase, z. B. Wasserstoffchlorid, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Stickstoff, Wasserstoff, Wasserdampf die Leuchtgasflamme entleuchten, solche Gase aber nach F. Wibel eine nichtleuchtende Flamme wieder leuchtend machen, wenn sie vorher durch eine rothglühende Platinröhre geleitet sind, so ist die Erklärung nicht ganz genügend. Wahrscheinlich ist es, dass hier Temperaturunterschiede in der Flamme vor und nach dem Zuleiten der Luft oder der genannten Gase das Leuchten der Flamme beeinflussen, dass das Leuchten einer Gasflamme von der in ihrem Innern herrschenden Temperatur abhängig ist, welche diejenigen Zersetzungs- und Verbindungsprocesse ermöglicht, aus denen eigentlich leuchtende Körper hervorgehen, dass das Entleuchten derselben durch eintretende Gase auf einer Abkühlung des Flammeninnern, nicht auf einer Verdünnung der Gase (Blochmann), nicht auf einer Veränderung ihres Dichtigkeitszustandes (Frankland) beruht (F. Wibel).

Die Verbindungen, welche die Elemente direct oder indirect mit Sauerstoff bilden, die sogenannten Oxyde, besitzen je nach der Natur des Elementes sehr verschiedene Eigenschaften.

Aus der Vereinigung nichtmetallischer Elemente mit Sauerstoff entstehen in der Regel säurebildende Oxyde oder Säureanhydride, die mit Wasser sich grösstentheils in Säuren verwandeln (S. 173); Schwefel verbrennt beim Erhitzen im Sauerstoff zu Schwefeldioxyd oder Schwefligsäureanhydrid, Kohlenstoff zu Kohlendioxyd oder Kohlensäureanhydrid, Jod wird beim Kochen mit Salpetersäure zu Jodpentoxyd oder Jodsäureanhydrid, Arsen zu Arsenpentoxyd oder Arsensäureanhydrid, Phosphor verbrennt von selbst in der Luft zu Phosphorpentoxyd oder Phosphorsäureanhydrid:

SO_2	Schwefligsäureanhydrid	H_2SO_3	Schweflige Säure
CO_2	Kohlensäureanhydrid		
J_2O_5	Jodsäureanhydrid	HJO_3	Jodsäure
As_2O_5	Arsensäureanhydrid	H_3AsO_4	Arsensäure
P_2O_5	Phosphorsäureanhydrid	H_3PO_4	Phosphorsäure;

mehrere Nichtmetalle bilden aber auch indifferente Oxyde, Wasserstoff giebt mit Sauerstoff Wasser; viele bilden mehrere Oxyde, von denen dann die sauerstoffreichsten meistens Säureanhydride, die sauerstoffärmeren indifferent sind; vom Stickstoff kennt man fünf Oxyde:

N_2O	Stickoxydul	—	
NO	Stickoxyd	HNO	Untersalpetrige Säure
N_2O_3	Salpetrigsäureanhydrid	HNO_2	Salpetrige Säure
NO_2	Stickstoffdioxyd	—	
N_2O_5	Salpetersäureanhydrid	HNO_3	Salpetersäure.

Aus der Vereinigung metallischer Elemente mit Sauerstoff entstehen in der Regel basische Oxyde oder Basen, denen Hydroxyde entsprechen (S. 175); Kalium wird beim Erhitzen im Sauerstoff Kaliumoxyd, Zink wird Zinkoxyd, Blei wird Bleioxyd:

K_2O	Kaliumoxyd	KOH	Kaliumhydroxyd
ZnO	Zinkoxyd	$Zn(OH)_2$	Zinkhydroxyd
PbO	Bleioxyd	$Pb(OH)_2$	Bleihydroxyd;

wenn nur eine Sauerstoffverbindung eines Metalles bekannt ist, so heisst sie stets Oxyd, bei zwei Sauerstoffverbindungen heisst die sauerstoffärmere Oxydul, die sauerstoffreichere Oxyd; beide bilden mit Säuren Salze, Oxydul- resp. Oxydsalze; existirt eine noch sauerstoffreichere Metallverbindung, welche mit Basen keine Salze, mit Säuren aber Oxydul- oder Oxydsalze unter Sauerstoffentwicklung bildet, so heisst sie Super-, Hyper- oder Per-Oxyd, man kennt z. B.

MnO	Manganoxydul	$Mn(OH)_2$	Manganhydroxydul
MnO_3	Manganoxyd	$Mn(OH)_6$	Manganhydroxyd
MnO_2	Mangansuperoxyd	$MnO(OH)_2$	Mangansuperhydroxyd;

noch sauerstoffreichere Metallverbindungen sind in der Regel nicht zu isoliren, haben aber, wenn dargestellt, wie z. B. Chromtrioxyd, CrO_3, den Charakter von Säureanhydriden.

Mit Wasserstoff bildet der Sauerstoff zwei Verbindungen:

H_2O	Wasser
H_2O_2	Wasserstoffsuperoxyd.

Wasser, H_2O. Bis gegen Ende des vorigen Jahrhunderts wurde das Wasser als ein Element angesehen. Der frühere Begriff von Element war aber ein anderer, als der jetzt geltende; die griechischen Philosophen verstanden darunter Grundeigenschaften, welche die Körper neben besonderen Eigenschaften besassen, zu denen alle ihre übrigen Eigenschaften in Beziehung standen, Wasser war ein Träger der Grundeigenschaften „kalt" und „feucht". Seit dem letzten Viertel des vorigen Jahrhunderts galt aber jeder bis dahin nicht zerlegte Körper als Element. Wasser gehörte nicht dazu; denn bereits 1781 hatte Cavendish seine Bildung bei der Verbrennung von Wasserstoff beobachtet, das Wasser für eine Verbindung von Phlogiston mit Sauerstoff angesehen. Lavoisier erklärte es 1783 für eine chemische Verbindung, entstanden durch Vereinigung von 22·9 Vol. Wasserstoff und 12 Vol. Sauerstoff, die wieder in ihre Elemente zerfalle, wenn sie als Dampf durch ein glühendes, eisernes Rohr hindurch geleitet werde; ihr Sauerstoff verbinde sich dabei mit dem Eisen, ihr Wasserstoff aber entweiche. Sehr genaue Untersuchungen über die Zusammensetzung des Wassers wurden 1802 von Gay-Lussac und v. Humboldt ausgeführt, sie erkannten, dass es durch Vereinigung von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff entstehe.

Wasser nimmt etwa $^{11}/_{15}$ der Erdoberfläche ein. Nimmt man nach einigen Berechnungen die durchschnittliche Meerestiefe zu 4 Km an, so enthält das Meer fast 16 Billionen cbKm Wasser. Es vermag sich bei jeder Temperatur in Dampf zu verwandeln, Wasserdampf verbreitet sich in der Atmosphäre wie in einem leeren Raume; allerorts, wenn auch in verschiedenem Grade findet solche Verdampfung statt, bis endlich ein Zeitpunkt eintritt, wo die Luft bei der herrschenden Temperatur keinen Wasserdampf mehr aufzunehmen vermag, wo sie mit Wasserdampf gesättigt ist. Wird sie dann durch Vermischen mit kalter Luft an einem Orte abgekühlt, oder wird ihr von einem andern durch Seewinde, Polar- und Aequatorialströme Wasserdampf doch noch zugeführt, so kann dieser nicht mehr Dampf bleiben, es entstehen Nebel und Wolken, die der herrschenden Temperatur entsprechend aus Wasserbläschen oder Eiskrystallen bestehen. Mit Nebel- und Wolkenbildung beginnt das in der Atmosphäre vertheilte Wasser seinen Rückweg zur Erde anzutreten. Bei fortschreitender Abkühlung von Wolken und Nebel bilden ihre Wassertheilchen Regentropfen, indem sie zusammenfliessen, ihre Eiskrystalle Schneeflocken, indem sie zusammenfrieren, und fallen zur Erde nieder. Wenn auch die grösseste Menge des auf die Erdoberfläche niederfallenden Wassers durch Verdunstung vom Boden in die Atmosphäre zurückkehrt, so dringt doch nicht wenig in den Boden. Wird diesem Eindringen schon in geringer Tiefe durch undurchdringliche Erd- oder Gesteinsschichten Widerstand geboten, so durchdringt das Wasser den über diesen Schichten befindlichen Boden rascher oder langsamer, heisst dann Grundwasser; gelangt es dabei an die Oberfläche des Bodens, oder sammelt es sich in Klüften und Höhlen, um an tiefer liegenden, oft entfernten Orten wieder zu Tage zu treten, so heisst es Quellwasser. Nicht alle Quellen stehen zwar in directem Zusammenhang mit Regenfall oder schmelzenden Schnee- und Eisablagerungen, viele erhalten ihr Wasser durch Verbindung mit dem Meere, mit Seen und Flüssen; wie sie aber auch entstanden sind, sie fliessen zusammen, bilden Bäche, Flüsse, die zum Meere fliessen.

Aber alles Wasser der Erde ist kein reines Wasser, sondern eine wässrige Lösung verschiedener fester, auch gasiger Stoffe:

Meerwasser, eine wässrige Lösung verschiedener Salze und Gase; sein Salzgehalt beträgt durchschnittlich 3·43 Proc. (Forchhammer), selten ist er höher, häufiger niedriger und abhängig von Strömungen im Meere, von Fluth, Stürmen, Zuflüssen von salzarmem, sog. süssem Wasser. Dem Normaldurchschnittssalzgehalt im Wasser des stillen und atlantischen Oceans übersteigt der Salzgehalt des Wassers im mittelländischen Meere (3·7 bis 4·4 Proc.), der Nordsee bei Helgoland (3·8 Proc.), bei Borkum (3·63 Proc.); dagegen erreicht diesen Salzgehalt nicht das Wasser der irischen See (3·38 Proc.), der Ostsee bei Sonderburg (2·76 Proc.), Kiel (2·34 Proc.), noch weniger bei Travemünde (2·11 Proc.), Rügen (1·25 Proc.), Hela (0·86 Proc.), was leicht erklärlich ist, da 40 bedeutendere Flüsse ihr süsses Wasser der Ostsee zuführen, auch die Vermischung des Ost- und Nordseewassers beschränkt ist. Gering ist in der Regel der Salzgehalt im Wasser von Gebirgsseen, grösser schon von Landseen, aussergewöhnlich gross im Wasser des caspischen Meeres (1·4 Proc. Mehner), des grossen Salzsees in Utah (13·6 Proc. Basset) und des todten Meeres (22·77 Proc. Boussingault), das unter allen Wässern der Erde bei einem spec. Gew. von 1·194 das salzreichste ist. Das spec. Gew. des Meerwassers schwankt zwischen 1·027 bis 1·029; ist durchschnittlich 1·0287; das darin enthaltene Salz besteht durchschnittlich aus 78 Proc. Natriumchlorid, 9·2 Proc. Magnesiumchlorid, 6 Proc. Magnesiumsulfat, 4 Proc. Calciumsulfat, 2 Proc. Kaliumchlorid, ausserdem aus Spuren von Kieselsäure-, Phosphorsäure-, Brom-, Jod-, Ammonium-, Eisen-, Silber- und Blei-Verbindungen. Von Gasen finden sich im Meerwasser zuweilen Wasserstoffsulfid, z. B. im Wasser des mittelländischen Meeres an der französischen Küste, Kohlensäure ist verhältnissmässig wenig darin, dafür enthält es 2 bis 3 Proc. seines Volumens Luft, deren Sauerstoffgehalt jedoch grösser als der der atmosphärischen Luft ist, durchschnittlich 30 Volumprocente beträgt, weil Wasser ein grösseres Absorptionsvermögen für Sauerstoff, als für Stickstoff besitzt, ein Umstand, der höchst wichtig für das Leben und Gedeihen der Sauerstoff bedürftigen Meeresbewohner ist.

Regen- und Schneewasser. Zu vermuthen wäre, dass beim Verdampfen des Meerwassers nicht seine Salze, höchstens seine Gase in das in die Atmosphäre gelangende Wasser übergingen, aber die Vermuthung ist falsch; geringe Mengen Salz, namentlich Natriumchlorid, Natrium- und Calciumsulfat, enthält das in die Atmosphäre aufgestiegene Wasser, und wenn es als Regen oder Schnee wieder zur Erde zurückkehrt, enthält es noch andere in der Atmosphäre vorgefundene Stoffe. Bis zu 0·05 seines Volumens ist im Regenwasser, weniger im Schnee, Luft enthalten, in der Baumert 33·76 Proc. Sauerstoff, 64·47 Proc. Stickstoff und 1·77 Proc. Kohlensäure fand; dann enthält es wechselnde Mengen Ammoniumnitrat und -nitrit, auch Ammoniak oder Säuren im Ueberschuss, namentlich nach Gewittern, und eine geringe Menge organischer Stoffe theils gasförmig gelöst, theils fest suspendirt. Als zufällige Beimischungen sind namentlich im Regenwasser grosser Städte, in denen viele und stets Schwefelkies führende Steinkohlen verbrannt werden, fein vertheilte Kohlentheilchen, bei merkbar saurer Reaction auch schweflige Säure und Schwefelsäure. Im Allgemeinen enthält jedoch Regenwasser von allen natürlichen Wässern die kleinste Menge fester unorganischer Stoffe, etwas mehr organische als Quellwasser, und ist von allen natürlich vorkommenden Wässern, namentlich wenn es sorgfältig nach bereits längerem Regen in freier Gegend gesammelt ist, das reinste.

Quellwasser. Vermöge der auflösenden Wirkung, welche Wasser auf sehr viele der die Erde bildenden Verbindungen ausübt, wird Quellwasser nie frei von Bodenbestandtheilen sein, die es auf seinem Wege antrifft; ja es wird durch Aufnahme von Kohlensäure, die es im Boden findet, sogar befähigt, auf gewisse Gesteine zersetzend einzuwirken und Bestandtheile derselben aufzulösen, die sonst Wasser nicht aufnehmen kann. Hinsichlich Qualität und Quantität der gelösten Stoffe herrscht natürlich grosse Verschiedenheit, je nach der Bodenbeschaffenheit; gewöhnlich sind aber im Quellwasser Carbonate des Calciums und Magnesiums, in geringer Menge die des Eisens und Mangans durch gleichzeitig vorhandene Kohlensäure als Hydrocarbonate gelöst; fast nie fehlen darin Calciumsulfat, Magnesiumchlorid, Alkalichloride, -sulfate, selbst -nitrate und organische Stoffe, die durch Zersetzung von Pflanzen und Thierstoffen entstanden sind. Immer enthält Quellwasser etwas Luft, die selten die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft besitzt (Paderquelle bei Paderborn), meistens sauerstoffreicher, ausnahmsweise stickstoffreicher ist (Nenndorfer Trinkquelle, Lippspringe, Inselbadquelle).

Finden sich im Quellwasser mehr als 0·05 Proc. feste Bestandtheile gelöst, sind unter ihnen besondere Verbindungen, z. B. Jod-, Brom-, Eisensalze oder Alkalicarbonate, enthält es mindestens ein gleiches Volumen Gase, wie Kohlensäure oder Wasserstoffsulfid, hat es in Folge dessen einen eigenthümlichen Geschmack, Geruch, oder eine aussergewöhnliche Farbe, ist seine Temperatur höher als die Durchschnittstemperatur des Ortes seines Ursprungs, übt es vor Allem eine heilsame Wirkung auf den kranken menschlichen Organismus aus, so heisst das Quellwasser Mineralwasser, die Quelle speciell bei einer Temperatur ihres Wassers über 24° Therme. Kohlensäurereiche Mineralwässer heissen Säuerlinge, sie entspringen in der Regel in der Nähe erloschener Vulkane, emporgehobener Gebirgsarten, oft auf einem kleinen Fleck zusammengedrängt; ihr Kohlensäuregehalt ist zuweilen gross. Täglich entströmen der Franzensbaderquelle 1930, dem Driburger Trinkbrunnen 2000, der Pyrmonter Quelle 6000 cbm Kohlensäure. In vulkanischen Gegenden entspringendes Quellwasser enthält zuweilen Wasserstoffsulfid; solche Schwefelwässer, wie sie die Nenndorfer und Aachener Quelle liefern, enthalten in der Regel gleichzeitig auch Kohlensäure.

Von Salzen, welche in Mineralwässern häufiger vorkommen sind Calcium-, auch Magnesiumsalze zu nennen. Theils ist es Gyps (Elster- und Franzensbaderquellen), Magnesiumchlorid, oder Bittersalz, das im Friedrichshaller, Seidschützer, Püllnaer, Epsomer Wasser reichlich vorkommt und diesen Wässern den Namen Bitterwässer giebt; theils sind es Carbonate des Calciums und Magnesiums, die durch gleichzeitig vorhandene Kohlensäure als Hydrocarbonate gelöst sind. Walten Alkalihydrocarbonate vor, so heissen sie alkalische Wässer (Fachinger), fehlt das Alkalihydrocarbonat und sind vorwiegend Alkalichloride und Sulfate gelöst, so heissen sie salinische Wässer, bei einem bedeutenden Kochsalzgehalt alkalisch-muriatische, bei vorwiegendem Natriumsulfatgehalt alkalisch-salinische Wässer, sind darin Eisensalze, meistens durch darin vorkommende Kohlensäure gelöstes Eisenhydroxydulcarbonat, so heissen sie Stahlwässer (Pyrmont, Spaa), welche beim Stehen an der Luft ihre Kohlensäure theilweis verlieren und dann Eisenhydroxyd abscheiden. Kochsalzreiche Quellwässer, deren spec. Gew. wenigstens 1·05 ist, heissen Soolen, führen oft nebenbei Brom- und Jodverbindungen (Kreuznach); ihr Vorkommen ist von dem Vorhandensein von Steinsalzlagern unzertrennlich, sie sind nie warm, an Kohlensäure arm, ihr Natriumchloridgehalt steigt bis zu 30 Proc.

Brunnenwasser. Wird in einen Boden bis unter den Stand des Grundwassers gegraben, so sammelt sich dieses in der Vertiefung und es entsteht eine Wasseransammlung, die mit Schöpfvorrichtung versehen einen Brunnen darstellt. Sein Wasser enthält einen Theil der Bodenbestandtheile, sonst so ziemlich die im Quellwasser vorkommenden Stoffe; es ist oft reich an Alkali-, Calcium-, Magnesiumsalzen, die meistens als Hydrocarbonate gelöst sind, schmeckt wegen Luftgehaltes, selten wegen Kohlensäuregehaltes erfrischend. Qualität und Quantität seiner Bestandtheile richten sich jedoch nicht nur nach der Beschaffenheit des Bodens, in welchen der Brunnen gegraben ist, sondern auch nach seiner Tiefe; während Wasser in flachen Brunnen, zu denen viel Tagewasser hindurchsickert, namentlich wenn sie in der Nähe von gedüngtem Boden, Moorboden, Dungstätten, Senkgruben, Ställen angelegt sind, verhältnissmässig viel organische Substanzen enthält, ist Wasser tiefer Brunnen, zu denen Tagewasser erst nach langer Filtration durch Gesteinschichten zutreten kann, oft fast frei von organischen Stoffen. Die langsame Zersetzung organischer Stoffe bedingt in Brunnenwasser die Anwesenheit von Ammoniak, Ammoniumnitrat und -nitrit.

Flusswasser. Durchschnittlich enthält es weniger mineralische Stoffe als Quell- und Brunnenwasser, weil die jene gelöst haltende Kohlensäure grösstentheils ihm fehlt. Qualität und Quantität seiner Bestandtheile hängt von der Bodenbeschaffenheit des Flussbettes ab; es enthält die Salze der im Flussgebiete vorkommenden Quellen, gewöhnlich als Hauptbestandtheile Calciumcarbonat und -sulfat, Alkalisalze, Kieselsäure, selten Nitrate, Phosphate, kaum nennenswerthe Mengen Kohlensäure, dafür Luft gelöst; nicht selten sind aber in stark fliessendem Flusswasser feste Stoffe, wie Thon suspendirt, und immer, namentlich im Flusswasser in der Nähe volkreicher und industrieller Städte, wo durch zufliessendes Sielwasser thierische Auswurfsstoffe hinzutreten, organische Substanzen, die fäulnissfähig sind. Sämmtliche gelösten Stoffe des Flusswassers und ein grosser Theil der suspendirten werden schliesslich dem Meere zugeführt; allein am

Einflusse des Flusses in das Meer gelangen auch Bestandtheile des Meerwassers durch Fluth oder Strömungen in das Flusswasser, machen es salzig, brakig. Uebrigens ist der Gehalt des Flusswassers an gelösten Stoffen sehr schwankend, abhängig vom Wasserstande, von Regenfall, Schneeschmelzen, meistens nimmt er mit dem Laufe des Wassers zu.

Alles auf der Erde vorkommende Wasser lässt sich in hartes und weiches Wasser eintheilen. Ersteres ist reich an Carbonaten und Sulfaten des Calciums und Magnesiums, bildet mit Seifen erst Schaum, nachdem diese Salze in unlösliche Calcium- und Magnesiumseifen verwandelt worden sind. Letzteres ist reiner, bildet gleich von vornherein Seifenschaum. Ist die Härte des Wassers durch darin gelöste Hydrocarbonate bedingt, so wird es beim Sieden weich, weil dabei Kohlensäure entweicht und Carbonate niederfallen; ist sie dagegen durch Sulfate bedingt, so wird es beim Sieden hart bleiben, denn sie bleiben gelöst, es ist bleibend hart, zum Unterschiede von jenem vorübergehend harten Wasser.

Wasser kommt nicht nur auf der Erde vor, sondern auch chemisch gebunden in vielen auf und in ihr aufgefundenen Mineralien und Gesteinen, die es im krystallisirten Zustande als Krystallwasser (S. 183) enthalten, sodann auch in auf der Erde lebenden organisirten Wesen, Pflanzen und Thieren, freilich nur als wässrige Lösung von verschiedenen Salzen, organischen Stoffen, selbst einigen Gasen; Wasser macht den Hauptbestandtheil der Pflanzensäfte, sowie des Blutes, der Fleischflüssigkeit, der Secrete aus.

Reines Wasser kann nur künstlich dargestellt werden aus seinen Elementen, allenfalls durch sorgfältige Reinigung, d. i. Destillation natürlichen Wassers. Es bildet sich bei der Verbrennung von Wasserstoff in Luft oder Sauerstoff; ein dicht über eine Wasserstoffgasflamme gehaltener Trichter bedeckt sich mit Wasserbläschen. Es vereinigen sich 2 Volumen Wasserstoff mit 1 Volumen Sauerstoff erst langsam, allmälig schneller, oft mit einer Explosion endigend, zu Wasser, wenn mit dem Gasgemisch gewisse Metalle, wie Platin, Palladium, namentlich in fein vertheiltem Zustande (Platinschwamm) in Berührung gebracht werden; denn diese Metalle haben die Eigenschaft Sauerstoffgas auf sich zu verdichten und so vermag sich Wasserstoffgas leichter als sonst mit ihm zu vereinigen. Diese Eigenschaft des Platins ist früher bei Anwendung von Döbereiner's Zündmaschine benutzt worden; das darin aus Zink und Schwefelsäure entwickelte Wasserstoffgas strömte auf einen Platinschwamm, vereinigte sich hier mit dem auf dem Platin verdichteten Sauerstoff zu Wasser, die dabei frei werdende Wärme brachte den Platinschwamm zum Glühen, und an ihm entzündete sich der weiter darauf strömende Wasserstoff.

In hoher Temperatur vereinigen sich Wasserstoff und Sauerstoff sogleich unter heftigem Knall zu Wasser. Beim Entzünden eines als Knallgas gekannten Gemenges von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff an einer Flamme werden die mit ihr unmittelbar in Berührung kommenden Gasatome für ihre Vereinigung genügend erhitzt; die entwickelte Wärme veranlasst auch die benachbarten Gasatome zur Vereinigung, das geht rasch weiter, das ganze Gasgemenge detonirt momentan und eine bedeutende Menge Wärme wird dabei frei, die zur Erzeugung hoher Temperatur verwendet werden kann. Die bei der Vereinigung von 1 g Wasserstoff mit Sauerstoff sich entwickelnde Wärme kann 34462 g Wasser in der Temperatur um 1° erhöhen, es werden 34462 Wärmeeinheiten oder Calorien frei. Strömt Sauerstoffgas in eine Wasserstoffgasflamme, so wird bei Zuleitung der für die Verbrennung des Wasserstoffgases gerade nöthigen Menge Sauerstoff die Flamme eine Temperatur von etwa 2840° besitzen; in dieser Knallgasflamme schmelzen sonst sehr schwer schmelzbare Metalle, unschmelzbare Stoffe werden darin weissglühend, strahlen ein glänzendes Licht aus, z. B. ein Stück Kalk strahlt ein Licht aus, das für künstliche Beleuchtung verwendet wird, nach seinem Erfinder Drummond's Licht heisst.

Wasser bildet sich beim Hindurchschlagen des elektrischen Funkens durch ein Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff in einem aufrecht in einer Wanne stehenden, mit Quecksilber abgesperrten Eudiometer (S. 282). Hierbei vereinigen sich 1 Vol. Sauerstoff und 2 Vol. Wasserstoff zu Wasser; doch muss dem Sauerstoff etwa das 8—10fache Volumen Wasserstoff zugemischt werden, damit beim Hindurchschlagen des elektrischen Funkens die Detonation des Gasgemenges nicht zu heftig wird. Nach der Detonation steigt das Quecksilber in das Eudiometer an Stelle des zu Wasser vereinigten Gasgemenges. Wasser entsteht ferner beim Hinüberleiten von Wasserstoffgas über gewisse glühende Metalloxyde, beim Erhitzen von organischen Substanzen mit gewissen Metalloxyden oder sauerstoffreichen Salzen; diese werden reducirt, ihr Sauerstoff vereinigt sich mit dem Wasserstoff zu Wasser. Bei der Elementaranalyse organischer Stoffe werden sie in der Regel mit Kupferoxyd, seltener mit Bleichromat gemischt geglühet, das aus dem Sauerstoff der letzteren und dem Wasserstoff der organischen Stoffe gebildete Wasser wird in einem besonderen Apparat aufgesammelt.

Destillirtes Wasser, Aqua destillata. Reines Wasser, wie es für pharmaceutische Zwecke verwendet werden soll, kann durch sorgfältiges Destilliren eines natürlich vorkommenden Wassers gewonnen werden. Es eignet sich dazu ein von organischen Stoffen möglichst freies Regen- oder Brunnenwasser. Die Destillation wird in einer kupfernen Blase mit zinnernem Helm ausgeführt; letzterer steht in Verbindung entweder mit einer zinnernen Schlangenröhre, die in einem Kühlfass liegend von aussen mit kaltem Wasser umgeben ist, oder mit einem in kaltem Wasser liegenden zinnernen Cylinder, der innen einen zinnernen, auch mit kaltem Wasser gefüllten Einsatz enthält; in der Schlangenröhre, resp. zwischen Cylinder und Einsatz verdichten sich die durch den Helm aus der Blase tretenden Wasserdämpfe zu abfliessendem Wasser. Beim Destilliren muss das zuerst übergehende Wasser so lange verworfen werden, als es Kohlensäure, Ammoniak und Ammoniumcarbonat enthält, also auf Zusatz von basischem Bleiacetat getrübt wird, oder als es chlorhaltig ist (was bei Gegenwart von Magnesiumchlorid im angewandten Brunnenwasser vorkommen kann), also beim Mischen mit Silbernitrat getrübt wird; ferner muss die Destillation unterbrochen werden, sobald etwa $^3/_4$ des Wassers abdestillirt sind.

Frisch dargestelltes destillirtes Wasser besitzt häufig einen eigenthümlichen, sog. Blasen-Geruch, der sich jedoch beim Stehen unter Aufnahme von Luft verliert, der ihm durch Filtriren durch Holzkohle genommen wird. Bei einem Ammoniakgehalt des zu destillirenden Wassers, der im Regenwasser nicht selten ist, muss zur Gewinnung eines ammoniakfreien Destillates dem Wasser vor der Destillation eine Spur Kaliumhydrosulfat zugesetzt werden, wodurch das Ammoniak oder Ammoniumcarbonat in Ammoniumsulfat verwandelt nicht mit überdestilliren kann. Bei einem grösseren Gehalt an organischen Stoffen wird dem Wasser vor der Destillation zur Oxydation der ersteren etwas Kaliummanganat-, oder Kaliumpermanganat-Lösung, nach Otto erst etwas

Kaliummanganat, dann etwas Kalk zugesetzt, letzterer um die aus den organischen Stoffen durch Oxydation entstandene Kohlensäure zu binden. Noch besser ist es nach Stas das zu destillirende Wasser mit wenig Kaliummanganat vermischt 24 Stunden stehen zu lassen, dann erst mit mehr Kaliummanganat und Kalilauge vermischt unter Verwerfung des zuerst übergehenden $1/_{20}$ Theils zu destilliren.

Reines Wasser ist bei gewöhnlicher Temperatur eine geschmack- und geruchlose Flüssigkeit, in kleiner Menge farblos, in grösserer blau, ein schlechter Leiter für Wärme und Elektricität. Es lässt sich nur sehr wenig zusammendrücken, ist 773mal schwerer als atmosphärische Luft von 0°, oder bei 15° 819mal schwerer als Luft von gleicher Temperatur; es ist bei 4° am dichtesten, seine Dichtigkeit bei 4° wird zur Vergleichung der Dichte anderer fester und flüssiger Körper = 1 gesetzt, sein spec. Gewicht = 1 (S. 44). Es vermindert demnach sein Volumen beim Erwärmen von 0 bis 4°, wird also specifisch schwerer, vergrössert es beim Abkühlen von 4 bis 0°, wird specifisch leichter; dieses Verhalten ist Ursache, dass grössere Seen und Flüsse bei uns im Winter nicht ganz ausfrieren. Wird ihr Wasser an der Oberfläche abgekühlt, so wird es specifisch schwerer, sinkt unter, und warmes leichtes Wasser steigt nach oben, bis nach und nach die ganze Wassermasse auf 4° abgekühlt ist; nun wird das Wasser an der Oberfläche bei weiterer Abkühlung leichter, behält seinen Platz, friert, und unter der Eisdeke ist das Wasser 4°, während, wenn die Dichtigkeit des Wassers beim Abkühlen fortwährend zunähme, die ganze Wassermasse vollständig zu Eis erstarren würde. Unsere Flüsse und Seen würden bis auf den Grund ausfrieren, im Sommer nicht ganz aufthauen, unser Klima würde bedeutend kälter als jetzt sein.

Unter gewöhnlichen Verhältnissen wird Wasser beim Abkühlen auf 0° fest, es gefriert, wird Eis. Dieses krystallisirt in hexagonalen Prismen, im Schnee oft in Zwillingsgestalten, in sechseckigen, an einander gereiheten Sternen von verschiedener Gestalt, ist farblos, massenweis blau, ein schlechter Wärmeleiter, ein Nichtleiter für Elektricität, wird aber durch Reiben elektrisch. Beim Gefrieren dehnt sich Wasser um etwa $1/_{11}$ seines Volumens aus, das spec. Gewicht des Eises von 0° ist 0·9175 (Dufour), bezogen auf das des Wassers von gleicher Temperatur = 1, oder 1 Vol. Wasser von 0° bildet 1·0899 Vol. Eis von derselben

Temperatur. Dieser Eigenschaft des Wassers, beim Gefrieren sich auszudehnen, ist es zuzuschreiben, dass in Felsspalten eingedrungenes und hier frierendes Wasser das Gestein zerklüftet, und mit Wasser gefüllte Gläser beim Gefrieren ihres Inhaltes zerspringen. Beim Uebergange von Eis in Wasser muss wieder eine Volumverminderung eintreten, dabei auch Wärme verschwinden, sie wird gebunden oder latent (S. 35). Während beim Mischen von 1 Kg Wasser von 0° mit 1 Kg Wasser von 79° 2 Kg Wasser von 39·5°, also von mittlerer Temperatur entstehen, werden beim Mischen von 1 Kg Schnee von 0° und 1 Kg Wasser von 79° unter Schmelzung des ersteren 2 Kg Wasser von 0° gebildet. Die Wärme des Wassers diente zum Schmelzen des Schnees, ist latent geworden, würde wiederum hinreichen, um 1 Kg Wasser von 0° auf 79° zu erwärmen. Die latente Wärme des Wassers beträgt 79 Wärmeeinheiten oder Calorien, denn die Wärmemenge, welche nöthig ist um eine Gewichtseinheit Wasser in der Temperatur um 1° zu erhöhen, heisst Wärmeeinheit oder Calorie (S. 36).

Ueber 4° erwärmt dehnt sich Wasser aus, bis es bei normalem Barometerstande, = 760 mm, bei 100° siedet. Auch hierbei wird Wärme latent, die zugeführte Wärme dient zur Ueberführung der Flüssigkeit in Dampf, die latente Wärme des letzteren beträgt 536 Calorien, denn: Wenn Wasserdampf in 5·36 Kg Wasser von 0° tritt, bis dessen Temperatur auf 100° gestiegen ist, so beträgt seine Gewichtszunahme 1 Kg; 1 Kg Dampf erhitzte also 5·36 Kg Wasser von 0° auf 100°, oder 536 Kg um 1°. Wasser wird aber auch dampfförmig, ohne dass ihm von aussen Wärme zugeführt wird, es verdampft langsam von seiner Oberfläche aus, ebenso wie Eis an der Luft; auch dieser Wasserdampf bindet Wärme, wie der beim Sieden des Wassers gebildete, sie wird dem zurückbleibenden Wasser entzogen, das bei dieser Verdunstung sich oft bis unter den Gefrierpunkt abkühlt. Natürlich übt Wasserdampf, ob er durch Sieden des Wassers, oder durch freiwillige Verdunstung desselben gebildet ist, einen Druck aus, der als Spannkraft oder Tension bezeichnet, bei verschiedener Temperatur verschieden ist; je höher diese ist, je grösser ist die Tension des Wasserdampfs, bei 100° ist sie gleich der Höhe einer Quecksilbersäule von 760 mm, dem Luftdruck einer Atmosphäre, das Wasser siedet, wenn es diesen Luftdruck überwindet (S. 31). Je weiter man sich vom Meeresspiegel entfernt, je mehr vermindert sich der Luftdruck, bei um so niedrigerer Temperatur siedet das Wasser; in Quito's Hochebene 2914 m über dem Meeresspiegel ist der Luftdruck gleich einer Quecksilbersäule von 523 mm Höhe, das Wasser siedet bei 90·1°, auf dem Montblanc siedet es bei 424 mm Druck bei 84·5°. Es können Siedpunktsbestimmungen des Wassers zu Höhenmessungen dienen. Die Tension des Wasserdampfs ist aus einer von Regnault gegebenen Tabelle zu ersehen, in der *t* die Temperatur, *E* das Maximum der Tension gegenüber einer Quecksilbersäule in Millimetern, *T* die Tension in Atmosphären, à = 760 mm Quecksilberhöhe, angiebt:

t	*E*	*t*	*E*	*t*	*T*
— 10°	2·093	+ 19	16·346	+ 100°	1
— 5	3·113	20	17·391	111·7	1·5
0	4·600	21	18·495	120·6	2
+ 1	4·940	22	19·659	127·8	2·5
2	5·302	23	20·888	133·9	3
3	5·687	24	22·184	144·0	4
4	6·097	25	23·550	159·2	6
5	6·534	30	31·548	170·8	8
6	6·998	35	41·827	180·3	10
7	7·492	40	54·960	213·0	20
8	8·017	45	71·391		
9	8·574	50	91·982		
10	9·165	55	117·478		
11	9·792	60	148·791		
12	10·475	65	186·945		
13	11·162	70	233·093		
14	11·908	75	288·517		
15	12·699	80	354·643		
16	13·536	85	433·041		
17	14·421	90	525·450		
18	15·357	95	633·778		

Von der Eigenschaft des Wassers bei jeder Temperatur zu verdampfen und je nach dem auf ihn lastenden Druck bei verschiedenen Temperaturen zu sieden, wird oft Gebrauch gemacht. Aus wässrigen Lösungen fester Stoffe wird ohne äussere Erwärmung Wasserdampf entwickelt, wenn sie neben Wasser absorbirenden Substanzen in abgeschlossenen Räumen, z. B. neben Schwefelsäure unter einer Glasglocke stehen. Durch Erhitzen solcher Lösungen wird Wasserdampf erzeugt, in freier Luft um so rascher, je grösser die Oberfläche der zu verdampfenden Flüssigkeit ist, je mehr die über ihr befindliche, mit Wasserdampf gesättigte Luftschicht entfernt wird; die Lösungen werden durch Abdampfen concentrirt, scheiden wohl gar beim Erkalten feste Stoffe aus. Um die Bildung von Wasserdampf bei geringerem Druck und niedrigerer Temperatur zu ermöglichen wird über der abzudampfenden wässrigen Flüssigkeit ein luftverdünnter Raum erzeugt, sie wird im Vacuum verdampft; um aber die Temperatur einer wässrigen Flüssigkeit über ihre Siedpunktstemperatur erhöhen, dieselbe Temperatur auch dem daraus entwickelten Wasserdampf geben zu können, wird der auf ihr lastende Druck vermehrt, die Flüssigkeit z. B. in Röhren eingeschmolzen erhitzt, wobei der sich entwickelnde Wasserdampf nicht entweichen kann und in Folge seiner Tension ein Sieden der selbst über ihren Siedpunkt erhitzten Flüssigkeit verhindert.

Eis. Unter Umständen friert Wasser bei Temperaturen unter 0° nicht. In verschlossenen Gefässen bleibt es bei absoluter Ruhe noch bei — 10 bis 13 flüssig, aber bei der geringsten Erschütterung wird es durch die ganze Masse hindurch unter Temperaturerhöhung fest; selbst bei lebhafter, gleichmässiger Bewegung lässt es sich auf — 3 bis 4° erkalten, ohne zu erstarren, aber ein heftiger Stoss bedingt sein Gefrieren momentan unter Steigerung der Temperatur auf 0°. Das sind ähnliche Erscheinungen, wie sie bei plötzlich krystallisirenden übersättigten Salzlösungen auftreten. Gewöhnlich erstarrt Wasser bei 0° zu Eis; bei künstlicher Erzeugung von Eis kommt es darauf an, diese niedere Temperatur möglichst billig zu erzeugen und sie auf das Wasser zu übertragen. Niedere Temperaturen aber werden erzeugt durch Auflösung fester Stoffe in Flüssigkeiten, durch freiwilliges Verdampfen von Flüssigkeiten, oder durch Ausdehnung von Gasen.

Beim Lösen fester Stoffe in Flüssigkeiten wird die zu ihrer Ueberführung in den flüssigen Zustand nöthige Wärme von dem Lösungsmittel selbst genommen, die Lösung wird abgekühlt, ihre niedere Temperatur überträgt sich auf hineingestelltes Wasser und verursacht dessen Umwandlung in Eis. Jedoch wird in dieser Weise selten Eis erzeugt, viel öfter solche abkühlend wirkende Lösung zum Erstarren anderer Substanzen angewendet, in der Regel solche Kältemischung durch Auflösen von gewissen Salzen in Wasser, auch durch Mischen derselben mit Schnee erhalten. Es sinkt die Temperatur von 100 Th. Wasser nach Hanamann's Untersuchungen wenn darin gelöst werden:

100	Th.	Ammoniumnitrat				um 25°
„	„	Ammoniumchlorid				„ 14°
„	„	Kaliumnitrat				„ 10°
„	„	Ammoniumsulfat				„ 8°
„	„	Natriumchlorid				„ 4°
50	„	Natriumsulfat	u. 50	Th.	Ammoniumnitrat	„ 26°
„	„	Ammoniumchlorid	„ „	„	„	„ 22°
„	„	„	„ „	„	Natriumsulfat	„ 19°
„	„	Kaliumchlorid	„ „	„	Natriumnitrat	„ 11°
„	„	Natriumchlorid	„ „	„	Kaliumnitrat	„ 10°

Nach Rüdorff bewirken 105 Th. Rhodanammonium in 100 Th. Wasser gelöst eine Temperaturerniedrigung von 31·2°, 130 Th. Rhodankalium in 100 Th. Wasser sogar von 34·5°; werden 100 Th. Schnee von — 1° gemengt mit ebenso kalten

10	Th.	Kaliumsulfat,	so sinkt die Temperatur der Mischung auf	— 1·9°
13	„	Kaliumnitrat	„ „ „ „ „ „ „	— 2·8°
30	„	Kaliumchlorid	„ „ „ „ „ „ „	— 10·9°
25	„	Ammoniumchlorid	„ „ „ „ „ „ „	— 15·4°
45	„	Ammoniumnitrat	„ „ „ „ „ „ „	— 16·7°
50	„	Natriumnitrat	„ „ „ „ „ „ „	— 17·7°
33	„	Natriumchlorid	„ „ „ „ „ „ „	— 21·3°

Eine billige Kältemischung von 8 Th. gröblich gepulvertem Glaubersalz und 5 Th. verdünnter Salzsäure erniedrigt die Temperatur um 27·8° (Walker).

Beim Verdampfen nehmen Flüssigkeiten die zur Ueberführung in den Gaszustand nöthige Wärme aus sich, mithin sinkt ihre Temperatur. Aber von aussen strömt ihnen wieder Wärme zu, um so lebhafter, je tiefer ihre Temperatur gesunken war, bis die durch fortdauernde Dampfbildung veranlasste Temperaturerniedrigung wieder ausgeglichen ist. Solche Flüssigkeiten werden am schnellsten beim Verdunsten eine niedrige Temperatur erzeugen, welche einen niedrigen Siedepunkt haben, deren Dämpfe eine grosse Spannkraft besitzen, welche die zur Dampfbildung nothwendige Wärme den umgebenden Körpern also verhältnissmässig schnell entziehen. Niedrig siedende Flüssigkeiten werden daher ausschliesslich zur Kälteerzeugung verwendet, es wird dabei ein Wärmezufluss von aussen möglichst beschränkt und der Druck der Luft, sowie des entstehenden Dampfes auf die verdampfende Flüssigkeit durch Entfernung der ersteren mittelst einer Luftpumpe, des letzteren durch Condensiren oder durch Absorbiren von gewissen Flüssigkeiten möglichst gemindert.

Solche Flüssigkeiten sind Aether, der schon bei 35° siedet, und Ammoniaklösung, deren Ammoniakgas bei — 40° ohne Druck, bei 16° unter 7 Atm. Druk flüssig wird, von Wasser in bedeutender Menge (800 : 1 bei gewöhnlicher Temperatur) absorbirt wird und durch Erwärmen der Lösung wieder ausgetrieben werden kann.

Aethereismaschinen, wie sie von Harrison, Siebe u. A. construirt sind, haben eine durch Dampf betriebene Luftpumpe, die unausgesetzt Aetherdampf aus einem mit Aether gefüllten Gefäss, dem Verdunstungsbehälter, herauszieht, beim Rücklauf ihres Kolbens den Dampf aber comprimirt in ein durch Wasser gekühltes Schlangenrohr treibt, in der er rasch abkühlt, flüssig wird, sich dann in einem Gefäss ansammelt. Von hier wird der Aether unter dem Druck des verdichteten Dampfes in den Verdunstungsbehälter zurückgepresst, woselbst sich das Spiel erneuert. Der Verdunstungsbehälter hat die Form eines liegenden Röhrenkessels mit zahlreichen engen Röhren, durch die unausgesetzt Kochsalzlösung strömt; diese wird also abgekühlt und gelangt in einen langen Kasten, worin die zum Gefrieren eingehängten Gefässe mit Wasser sich befinden, durchströmt denselben und wird dann wieder durch Pumpen zurückgeführt.

Ammoniakeismaschinen sind von Carré für zeitweiligen und continuirlichen Gebrauch construirt. Von den kleineren Apparaten geben Fig. 113 und 114 eine Ansicht. In einer schmiedeeisernen Retorte *A* befindet sich concentrirte Ammoniaklösung; mit ihr ist die Vorlage *B* durch das Rohr *b* luftdicht verbunden. Die Vorlage, deren innere Einrichtung Fig. 114

Fig. 113.

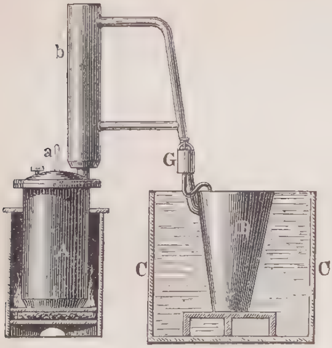
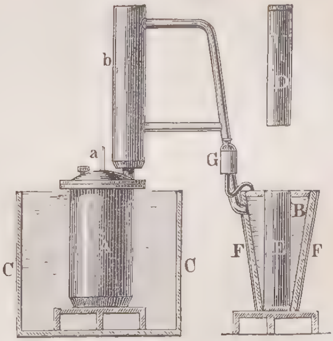


Fig. 114.

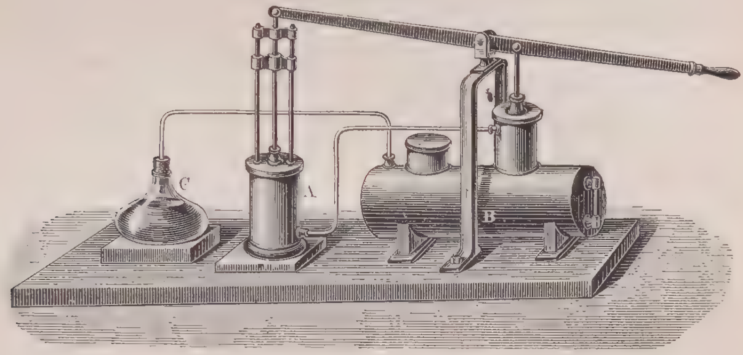


am besten zeigt, steht anfangs im Gefässe *C*, welches mit kaltem Wasser gefüllt ist. Der Hahn bei *G* dient dazu, im Anfange, wenn der Apparat benutzt werden soll, die Luft aus demselben zu entfernen. Soll der Apparat benutzt werden, so wird zunächst die Retorte gelinde erwärmt, bis das bei *G* austretende Gas von Wasser vollständig absorbirt wird, also luftfreies Ammoniakgas ist; dann wird die Retorte in einem passenden Ofen erhitzt, bis das Thermometer *a* die Temperatur ihres Inhaltes etwa zu 130° angiebt. Das Ammoniakgas wird ausgetrieben, und da es nicht entweichen kann, durch den bedeutenden Druck zu flüssigem Ammoniak condensirt, das sich in der Vorlage ansammelt. Dann wird der Ofen entfernt, die Retorte *A* in einen Wasserbehälter *C* gesetzt, und in das Rohr *E* der Vorlage *B*, nachdem etwas Weingeist hineingegossen ist, der Cylinder *D*, zu $^3/_4$ mit Wasser gefüllt, gestellt. Das flüssige Ammoniak verdampft in der Vorlage rasch, weil das entstehende Ammoniakgas sogleich von der erschöpften Flüssigkeit in *A* wieder absorbirt wird, und dadurch entsteht solche Kälte, dass das Wasser in *D* rasch gefriert. *B* muss während dieser Zeit mit einem schlechten Wärmeleiter *FF*, z. B. mit Filz umgeben sein. Da beim Erhitzen der Ammoniaklösung in *A* mit dem Ammoniakgase auch etwas Wasserdampf nach *B* gelangt und sich dort verdichtet, so muss das gebildete Wasser nach der Eisbildung durch Neigen des Apparates nach *A* zurückgegossen werden, der Apparat ist dann wieder zum Gebrauch fertig.

Carré hat auch einen einfachen Apparat erfunden um Wasser durch eigene Verdunstung zum Gefrieren zu bringen, Fig. 115; er besteht aus einer Luftpumpe *A* und dem Bleigfässe *B*, das concentrirte Schwefelsäure enthält. Wird die mit Wasser zu $^3/_4$ gefüllte Flasche *C* mittelst der Luftpumpe ausgepumpt, so wird der herausgezogene Wasserdampf von der Schwefelsäure begierig aufgenommen, das Wasser immer lebhafter verdunsten und endlich zu Eis erstarren.

Bei der Ausdehnung von Gasen wird Kälte erzeugt, weil ein Theil ihrer Wärme in mechanische Arbeit umgesetzt wird, beim Zusammendrücken von Gasen wird dagegen eine Temperatursteigerung erfolgen, weil die dazu aufgewandte mechanische Arbeit in Wärme umgesetzt wird. Dasselbe gilt für comprimirtes heisses Gas. Dehnt es sich unter stets vollem Druck aus, so setzt sich seine Wärme in mechanische Arbeit um, es findet Abkühlung in demselben Maasse statt, wie bei seiner Zusammendrückung Temperatursteigerung. Wird es nun gar erst abgekühlt und dann ausgedehnt, so sinkt seine Temperatur bedeutend, es können sehr niedrige Kältegrade erreicht werden; so giebt Luft unter 2, 3, 4 Atm. Druck auf 30° abgekühlt bei der Ausdehnung auf 1 Atm. die Temperatur von 25, 33, 70° unter 0°. Strömt Luft in einen leeren Raum, so bleibt ihre Temperatur unverändert, weil die bei der anfänglichen Ausdehnung verloren gehende Wärme durch den Anprall der Gastheilchen an die Gefässwandung wieder erzeugt wird; schiebt aber die ausströmende Luft einen geringeren Druck zurück, als ihrer eigenen Spannung entspricht, strömt z. B. stark comprimirte Luft aus einem Gefässe in die Atmosphäre, so ist ihre Abkühlung wieder so stark als oben angegeben. Auf diesen Principien beruhet die Anwendung der Luft zur Kälteerzeugung und Eisbereitung mit einer von Windhausen construirten Maschine (Dingler's Journ. 195, 115).

Fig. 115.



Reinigung des Wassers. Mit Recht werden mancherlei Anforderungen an solches Wasser hinsichtlich seiner Reinheit gestellt, welches zum Trinken und Kochen verbraucht werden, oder zum Waschen, zur Darstellung von Präparaten, zum Verbrauch in der Industrie und den Gewerben dienen soll. Natürlich vorkommendes Wasser entspricht diesen Anforderungen häufig nicht. Theils ist es unbrauchbar, weil es, wie manches Flusswasser, von darin suspendirten erdigen Stoffen getrübt ist, theils ist es wie Meerwasser zu salzreich, oder wie vieles Quell- und Brunnenwasser wegen hohen Gehalts an Calcium- und

Magnesiumsalzen zu hart, um verbraucht werden zu können; stammt es von cultivirtem Boden, aus Sielen, flachen Brunnen, aus Brunnen in der Nähe von Sielen, Dungstätten oder Senkgruben, so ist es wegen Gehaltes an organischen Stoffen sogar gesundheitsgefährlich, als Genussmittel entschieden unbrauchbar, da in vielen Fällen eine Ausbreitung von Epidemien durch Genuss solchen Wassers sich hat constatiren lassen.

Bei der Beurtheilung eines Genusswassers ist zunächst darauf zu sehen, ob es klar, farblos, geruchlos ist, ob sein Geschmack nicht auf Verunreinigungen hinweist; trübes, gefärbtes, eigenthümlich riechendes und schmeckendes Wasser ist zu verwerfen. Ganz besonders ist auf eine Verunreinigung mit organischen, namentlich thierischen Stoffen und auf solche Bestandtheile Rücksicht zu nehmen, welche wie Ammoniak, Nitrite und Nitrate, durch Zersetzung thierischer Stoffe unter dem Einfluss niederer Organismen bei Zutritt von atmosphärischem Sauerstoff in porösem Boden entstanden sind und auf Anwesenheit thierischer Substanzen hinweisen. Wasser, welches diese Stoffe auch nur in geringen Mengen enthält, ist als Trinkwasser unbrauchbar, selbst zum Kochen von Speisen nicht wünschenswerth. Es kommen ferner Quantität und Qualität seiner gelösten Salze in Betracht. Gesundes Wasser darf in einem Liter nicht über 0·5 g feste Stoffe, nicht über 18 cg Kalk, 4 cg Magnesia, 8 bis 10 cg Schwefelsäure, 35 mg Chlor, 4 mg Salpetersäure bei höchstens 4 bis 5 cg organischen Substanzen enthalten; sein Gehalt an diesen Stoffen darf, wie seine Temperatur, innerhalb der Jahreszeiten nur in engen Grenzen schwanken; es muss gänzlich frei von Blei sein, das durch Bleiröhrenleitung hineinkommen kann, jedoch bei deren Verwendung nicht nothwendig darin sein muss: Blei oxydirt sich in den Röhren in Berührung mit lufthaltigem Wasser; hält dieses aber Carbonate und Sulfate gelöst, so bilden sie mit dem Bleioxyd unlösliches Bleicarbonat und schwer lösliches Bleisulfat, welche die Röhren inwendig überziehen, sie vor fernerer Einwirkung selbst lufthaltigen Wassers schützen; fehlen aber diese Salze im Wasser, so löst es, je reiner es ist je mehr, vom entstandenen Bleioxyd auf, es ist und bleibt bleihaltig. Auch darf in Genusswasser kein Zink sein, das nach Ziurek bei seiner Aufbewahrung, oder beim Kochen in Zinkgefässen, namentlich bei grösserem Gehalt an Chloriden, hineinkommen kann.

Nach dem Grade ihrer Schmackhaftigkeit, Brauchbarkeit zum Trinken und Kochen, Zuträglichkeit für Menschen und Thiere lassen sich nach Urtheil der in England 1876 zur Untersuchung von Wasser eingesetzten Rivers Pollution Commission die Wässer classificiren:

Zuträglich	Quellwasser	Vortrefflichen Geschmack
	Tiefbrunnenwasser	
	Bergland-Tagewasser	
Verdächtig	Regenwasser	Ziemlich guten Geschmack
	Tagewasser von cultivirtem Land	
Gefährlich	Flusswasser mit Sielwasser vereinigt	Guten Geschmack.
	Flachbrunnenwasser	

Für häuslichen Gebrauch ist demnach Quell- und Tiefbrunnenwasser allem andern Wasser vorzuziehen, zumal Quellwasser oft auch freie Kohlensäure gelöst enthält, Brunnenwasser wenigstens lufthaltig ist, dadurch ihr Geschmack ein erfrischender ist. Der Gehalt der Brunnenwässer an Sauerstoff schwankt in den verschiedenen Jahreszeiten; in 1 l sind im Sommer 3 bis 3·5, im Herbst 8 bis 10, im Frühjahr 6 bis 6·5 cbcm Sauerstoff. Ist solches Wasser nicht zu hart, so eignet es sich auch zum Kochen von Nahrungsmitteln; diese werden in weichem Wasser rascher als in hartem weich. Zum Kochen von Hülsenfrüchten ist hartes Wasser gar nicht zu benutzen, weil die an der Samenhaut der Leguminosen haftenden Eiweissstoffe mit den alkalischen Erden unlösliche Verbindungen bilden, die sich beim Sieden nicht zersetzen, das Eindringen des Wassers in die Samen, und damit ihr Weichwerden verhindern.

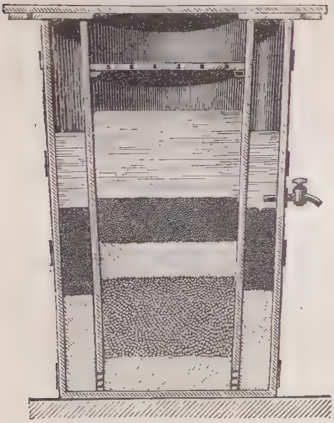
Bei Beurtheilung der Güte eines Wassers, das zum Waschen, zum Speisen von Dampfkesseln, überhaupt in der Industrie verbraucht werden soll, kommt namentlich sein Gehalt an festen Stoffen in Betracht. Solches Wasser muss salzarm sein, damit sich aus ihm nicht viel Kesselstein in den Dampfkesseln absetzen kann; es muss weich sein, da hartes Wasser bei Verwendung zum Waschen wegen seines Kalk- und Magnesiagehaltes mit Seife eine unlösliche Seife giebt. Härte und Weiche des Wassers ist vom Boden abhängig, auf den es fällt und durch den es sickert; nimmt es aus ihm Calcium- und Magnesium-Carbonate auf, wird es hart, führt ihm der Boden aber Kalium- und Natriumsalze zu, wird es weich sein. Nach seinem Ursprunge lässt sich annähernd auf seine Härte schliessen und im Allgemeinen Wasser nach seiner Weichheit classificiren: Regenwasser, Berglands-Tagewasser, Tagewasser von cultivirtem Land, Flusswasser, Quellwasser, Tiefbrunnenwasser, Flachbrunnenwasser.

Häufig muss Wasser vor dem Verbrauch einer Reinigung unterworfen werden, die jedoch bei dem bedeutenden Umfange seines Verbrauchs nicht umständlich, zeitraubend und kostspielig sein darf. Sie besteht meistens in einer Filtration, seltener einer Destillation, oder einem Zusatz von chemisch auf die Verunreinigungen wirkenden Stoffen. Beim Filtriren des Wassers durch poröse Schichten von Kies, Sand, Wolle, Filz, Kohle wird es jedoch nicht nur geklärt, sondern auch ärmer an gelösten Stoffen, bei Verwendung von Thierkohle auch an organischen Substanzen. Langsam geht die Oxydation organischer Substanzen schon in fliessendem Wasser auf Kosten des in ihm gelösten Sauerstoffs der Luft vor sich, schneller und vollständiger bei seinem Durchgange durch poröse Körper. Daher ist schon Sandfiltration wirksam. Durch sie wird Flusswasser bei guter Anlage der Filtrirwerke nicht nur klar, farb- und geruchlos, sondern seine organischen Verunreinigungen werden grösstentheils oxydirt, Fäulnissstoffe in beträchtlicher Menge entfernt. Ist es nicht zu sehr durch städtische und Fabrik-Abflüsse verunreinigt, so wird es durch Sandfiltration nicht gerade ein schmackhaftes Trinkwasser, doch aber ein gesundes, brauchbares Genusswasser, auch in grossen Städten zu allen häuslichen Zwecken verwendet. Vortrefflich ist Sandfiltration für Quellwasser; es ist schon bei seinem Niedergange von der Erdoberfläche durch Schichten von porösem Gestein, Erde und durchlüftetem Boden namentlich von organischen Bestandtheilen fast ganz befreit, und giebt in der Regel bei einem Gehalt an Kohlensäure und Luft ein gutes Genuss- und Trinkwasser. Bei Herstellung von Wasserversorgungsanlagen sollte also womöglich Quellwasser herangezogen werden, dessen gute Qualität und hinreichende Quantität verbürgt ist; nur wenn solches nicht zu haben ist wäre Flusswasser zu verwenden.

Mehr noch als Sandfiltration ist Kohlenfiltration zu empfehlen, denn Kohle wirkt weit energischer als Sand absorbirend auf Salze, organische Verunreinigungen und veranlasst die Oxydation der letzteren auf Kosten des vorhandenen Sauerstoffs der Luft im Wasser. Nach Hassal wurde Sumpfwasser beim Filtriren durch Sand nicht farblos, durch Holzkohle nicht frei von Infusorien, durch Thierkohle aber vollständig klar und frei von Infusorien, ebenso beim Filtriren durch abwechselnde

Schichten groben und feinen Thons. Durch Kohlenfiltration sollen zwar nach Müller contagiöse Substanzen aus Wasser nicht entfernt werden; allein bei richtiger Auswahl des zu Gebote stehenden Wassers wird man in den meisten Fällen beim Filtriren durch Kohle, namentlich Thierkohle, durch verschiedene Thonschichten, oder hinter einander durch Sand, Kohle, Thon ein für häusliche und gewerbliche Zwecke brauchbares Wasser erhalten. Mit Erfolg wird plastisch-poröse Kohle angewendet, die in folgender Weise bereitet wird: Ein Gemisch von gröblich gepulverter Holz- und Knochenkohle und Sägespänen wird schwach erwärmt mit etwa $^1/_5$ Steinkohlentheer vermischt, so dass sich die noch trocken zu nennende Masse nur bei starkem Druck zusammenballt; der abgekühlten Masse wird nun fein gepulverter Asphalt zugefügt, die innige Mischung aber in Hohlformen von Stahl oder Messing gebracht, hier dem Druck einer starken Presse ausgesetzt und schliesslich die so geformte Kohlenmasse, umgeben von Sand und Kohlenstaub, bei möglichst gelinder Temperatur geglüht.

Fig. 116.



Eine praktische Filtrirvorrichtung zeigt Fig. 116. Sie besteht aus zwei Bottichen, die in einander gesetzt sind und einen gemeinschaftlichen Boden haben. Der innere Bottich ist so klein, dass zwischen den Wänden beider Bottiche ein Zwischenraum von etwa $^1/_5$ des Durchmessers des grösseren Bottichs ist, der stets mit einem festen Deckel bedeckt ist. Unten ist die Wand des inneren Bottichs durchlöchert und derselbe mit Schichten von Sand und Kohle gefüllt; unten liegt eine Schicht Sand, dann folgt eine grössere Schicht eines Gemenges aus gleichen Theilen feinen Sandes und Kohle, dann eine Schicht feinen, darüber eine Schicht gröberen Sandes. Der Zwischenraum zwischen den Bottichen enthält unten feinen, darüber gröberen Sand. Das zu filtrirende Wasser wird in den inneren Bottich gegossen, der besseren Vertheilung wegen durch einen darin befindlichen Siebboden; es dringt durch die

Filtrirschichten in den äusseren Bottich, wird darin aufsteigend abermals filtrirt und schliesslich durch den seitwärts angebrachten Hahn abgelassen.

Mit Benutzung von Wasserdruck wird das Fig. 117 und 118 darstellende Reservoirfilter mit Vortheil angewendet. Ein aus Holz oder lackirtem Blech angefertigtes, luftdicht verschlossenes Fass wird durch ein oben angebrachtes, mit der Wasserleitung in Verbindung gesetztes Rohr mit Wasser gefüllt, unter Oeffnung eines oben seitlich angebrachten Hahns zum Herauslassen der durch das einfliessende Wasser verdrängt werdenden Luft. Am Boden des Fasses befindet sich ein Filterblock aus poröser plastischer Kohle, der auf das zinnerne Abflussrohr geschroben ist. Letzteres ist mittelst überfassenden Zinnstreifens innen im Fass festgehalten, aussen ist an ihn ein Abflusshahn zum Ablassen des durch die Kohle gepressten Wassers mittelst Schraube befestigt. Wird ein Filterblock nach langem Gebrauch unbrauchbar, so muss er herausgenommen und das in seinem Innern befindliche Wasser durch kräftiges Blasen herausgetrieben werden; geschicht das einige Male, nachdem man jedesmal die Kohle sich wieder mit Wasser hat füllen lassen, so werden die Poren des Filtrirblockes von Unreinigkeiten befreit sein; unterstützt wird die Reinigung durch gutes Abbürsten.

Fig. 117.

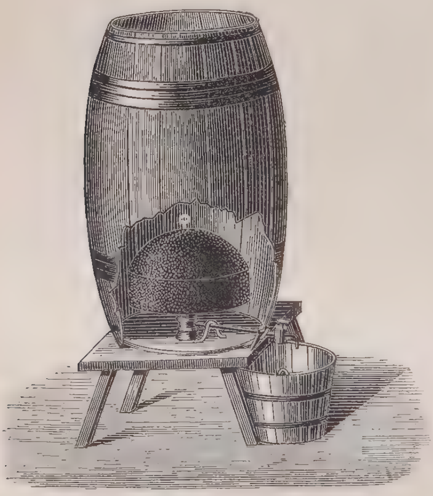
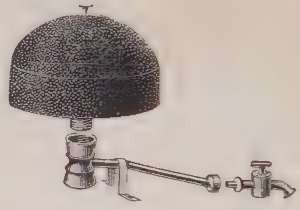


Fig. 118.



Eine Reinigung des Wassers durch Destillation wird in Fabriken und Laboratorien oft vorgenommen, zuweilen auch auf Schiffen zur Herstellung eines Genusswassers aus Meerwasser;

wird dem destillirten Wasser hinterher noch Luft eingepresst so ist es als Trinkwasser zu verwenden.

Zuweilen wird Wasser durch Zusatz chemisch zersetzend wirkender Stoffe gereinigt. Trübem Wasser setzt man etwas Alaun (Aluminium-Kaliumsulfat) und hinterher eine entsprechende Menge Natriumhydrocarbonat zu, damit das bei ihrer gegenseitigen Zersetzung sich bildende und ausscheidende Aluminiumhydroxyd die trübenden Theile des Wassers, zugleich einen Theil der organischen Stoffe, niederreissen kann. In das sich bald klärende Wasser kommt durch Zersetzung des Natriumhydrocarbonats etwas Kohlensäure, und gerade sie macht es zu Trinkwasser geeignet; nur darf kein Ueberschuss von Alaun genommen werden, bei Gegenwart von Calciumhydrocarbonat kann das Natriumhydrocarbonat weggelassen werden, da jenes schon allein den Alaun zersetzt.

Um die Bildung von Kesselstein aus Speisewasser für Dampfkessel zu verhindern oder zu beschränken, werden ihm, ausser mechanisch wirkenden Mitteln, auch chemische Substanzen zugesetzt, die im Wasser enthaltene schwer lösliche, daher bei Concentration des Wassers ausscheidende Verbindungen entweder leicht löslich machen, oder mit ihnen schwer lösliche oder unlösliche Verbindungen bilden, die sich dann pulvrig ausscheiden. Solche Substanzen sind Soda, Bariumchlorid u. a. Für gypshaltiges Wasser eignet sich Soda, die sich mit dem Gyps zersetzt; es scheidet sich pulvriges Calciumcarbonat aus, während Natriumsulfat gelöst bleibt. Ersteres kann leicht durch das Abblaserohr als Schlamm aus dem Kessol während des Betriebes entfernt werden. Da jedoch Soda auf die Kesselwände, besonders auf Löthstellen und Verkittungen nachtheilig wirkt, so darf dem Wasser nicht mehr davon zugesetzt werden, als gerade zur Zerlegung des Gypses nöthig ist. Sein Gypsgehalt aber ergiebt sich ziemlich genau aus seiner bleibenden Härte (s. unten); für jeden Härtegrad sind, nach Abzug von 2 Graden für das gelöst bleibende Calciumcarbonat, auf 100000 Th. Wasser 1·9 Th. wasserfreies Natriumcarbonat zu nehmen, wonach sich die zu nehmende Menge einer minder reinen Soda leicht berechnen lässt. Für gypshaltiges Wasser eignet sich auch Bariumchlorid, das sich mit dem Gyps umsetzt, pulvrig abscheidendes Bariumsulfat und gelöst bleibendes Calciumchlorid bildet. Die davon dem Wasser zuzusetzende Menge berechnet sich nach dem Gehalt des Wassers an Schwefelsäure; auf 1 Th. Schwefelsäure (Schwefeltrioxyd) gehören 2·6 Th. wasserfreies Bariumchlorid, wonach leicht die nothwendige Menge eines käuflichen Bariumchlorids zu berechnen ist.

Zur Erkennung von Wasser in festen Körpern werden sie in einem unten zugeschmolzenen Glasröhrchen erhitzt; bei Gegenwart von Wasser bildet sich in seinem oberen Theil ein Beschlag, bei grösseren Mengen setzen sich Tropfen an. In Flüssigkeiten ist Wasser am Feuchtwerden oder gar Zerfliessen eines damit geschüttelten kleinen Stückchens Calciumchlorid zu erkennen, das sehr begierig Wasser aufnimmt, oder am Blaufärben des damit geschüttelten weissen, wasserfreien Kupfersulfats, das Wasser als Krystallwasser aufnimmt und dann sich bläut. Quantitativ wird es meistens aus dem Gewichtsverlust bestimmt, den die darauf zu untersuchende Substanz im luftleeren Raum, oder bei längerem Stehen unter einer Glasglocke neben Wasser absorbirenden Stoffen, z. B. Schwefelsäure, oder bei längerem Verweilen in einem Raum von bestimmter Temperatur, im sogenannten Luftbade, erleidet. Es wird ferner durch Erhitzen der zu untersuchenden Substanz ihr Wasser in Dampf verwandelt, dieser mittelst eines Stromes trockner Luft durch ein gewogenes, mit kleinen Stückchen porösen Chlorcalciums gefülltes Glasrohr geleitet, dessen Oeffnungen mit Pfropfen verschlossen sind, durch die je ein enges Glasrohr geht; es berechnet sich der Wassergehalt der untersuchten Substanz aus der Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohrs.

Die Untersuchung natürlich vorkommenden Wassers muss sich, insofern sie Anhaltepunkte für die Beurtheilung seiner Brauchbarkeit für häusliche und gewerbliche Zwecke bieten soll, auf Ermittlung seiner physikalischen Eigenschaften, seiner Härte, der Qualität und Quantität seiner gelösten Bestandtheile erstrecken.

Bei einer qualitativen Prüfung von Wasser hat man darauf zu sehen, ob es klar, farblos, geruchlos selbst beim Erwärmen auf 50° ist. Wird es bei anhaltendem Sieden trübe, so enthält es Calcium- resp. Magnesiumhydrocarbonate gelöst, aus denen in Siedhitze unter Entweichen von Kohlensäure Carbonate werden. Wird es mit etwas Salpetersäure angesäuert durch Bariumchlorid getrübt, so enthält es Schwefelsäure, in der Regel als Calciumsulfat (Gyps); verursacht Silbernitrat in solchem angesäuerten Wasser eine Trübung, so ist es chlorhaltig, enthält Chloride gelöst. Geben wenigstens 50 cbcm Wasser erst mit Salzsäure angesäuert, dann mit überschüssigem Ammoniak und darauf mit Ammoniumoxalat vermischt einen weissen Niederschlag, so deutet das auf einen Gehalt an Calciumsalzen, und giebt das vom gefällten Calciumoxalat abfiltrirte Wasser beim Vermischen mit Natriumphosphat noch einen Niederschlag, so enthält es auch Magnesiumsalze. Wenn etwa zur Hälfte verdampftes Wasser mit etwas Salzsäure angesäuert durch Kaliumsulfocyanid röthlich gefärbt wird, so ist es eisenhaltig. Wenn etwa 100 cbcm Wasser mit 2 bis 3 Tropfen reiner Schwefelsäure angesäuert nach Zusatz von einigen Stückchen Zink und etwas Kaliumjodidkleister sich bläuet, so sind Nitrate im Wasser enthalten; denn das sich entwickelnde Wasserstoffgas reducirt die aus den Nitraten durch Schwefelsäure frei gemachte Salpetersäure zu salpetriger Säure und diese macht aus Kaliumjodid Jod frei, das mit dem Stärkmehl blaues Jodstärkmehl bildet. Wenn ein aus etwa 200 cbcm Wasser mit Ammoniak gefällter Niederschlag mit Salpetersäure eine Lösung giebt, die auf Zusatz von Ammoniummolybdat beim Erhitzen sich gelb färbt, oder gelb gefällt wird, so enthält das Wasser Phosphorsäure. Organische Substanzen sind dann im Wasser enthalten, wenn sein Verdampfungsrückstand sich bei starkem Erhitzen bräunlich oder schwarz färbt; sind die dabei verbrennenden organischen Substanzen stickstoffhaltig, so riechen die entweichenden Gase nach verbrennenden Haaren.

Bei einer quantitativen Prüfung von Wasser ist Folgendes auszuführen:

Härtebestimmung des Wassers. Die Härte, bedingt durch den Calcium- und Magnesiumgehalt des Wassers, lässt sich dadurch bestimmen, dass man zu einem bestimmten Volumen desselben eine titrirte Seifenlösung so lange zusetzt, bis die Flüssigkeit beim Durchschütteln einen stehenbleibenden Schaum erzeugt. Es gründet sich diese zuerst von Clark angegebene Bestimmung darauf, dass Seifenlösung in einer Lösung von Calcium- und Magnesiumsalzen eine unlösliche Calcium- resp. Magnesiumseife erzeugt, und mit dem Wasser erst dann einen stehenbleibenden Schaum erzeugen kann, wenn jene Salze zersetzt sind.

Im Wasser etwa gelöste Hydrocarbonate des Calciums und

Magnesiums werden beim Sieden in Folge des Entweichens von Kohlensäure bis auf einen sehr geringen Rest als Carbonate abgeschieden, während andere Calciumsalze, wie Gyps, gelöst bleiben. Der Calcium- und Magnesiumgehalt solchen Wassers nimmt also bei seinem Sieden ab. Die Härte eines frisch geschöpften, nicht erhitzten Wassers ist seine Gesammthärte, die eines gekochten Wassers seine bleibende Härte, die Differenz zwischen beiden seine temporäre Härte. Durch die Bestimmung der Gesammthärte wird der gesammte Calcium- und Magnesiumgehalt des Wassers festgestellt, durch die der bleibenden Härte hauptsächlich die Menge des als Gyps vorhandenen Calciums, durch die der temporären Härte die Menge der Calcium- und Magnesiumcarbonate ermittelt.

a) Bestimmung der Gesammthärte. 100 cbcm Wasser werden in einem mit Cubikcentimeter-Theilung versehenen und mit Glasstöpsel zu verschliessenden Cylinder von 300 bis 500 cbcm Rauminhalt mit der aus einer Bürette ausfliessenden titrirten Seifenlösung*) versetzt; zwischen jedem Zusatz giebt man der Mischung 20 Schüttelschläge. So lange noch Calciumsalz gelöst ist, zerreisst der sich bildende Schaum augenblicklich nach Aufhören des Schüttelns, sobald aber eine kleine Menge Seife im Ueberschuss vorhanden ist, bildet sich ein dichter, zarter Schaum auf der Mischung, der 4 bis 5 Minuten stehen bleibt. Zu empfehlen ist es, die Bestimmung mit einer gleichen Menge Wasser von Neuem in der Weise zu wiederholen, dass man die beim ersten Versuch für die Schaumbildung nöthig gefundene Seifenlösung bis auf 1 bis 2 cbcm auf einmal zusetzt und dann den Versuch beendet, indem man nach jedesmaligem Schütteln der Mischung tropfenweis die Seifenlösung zufügt. Aus der verbrauchten Seifenlösung ergiebt sich der Gesammthärtegrad des Wassers: Sind 45 cbcm Seifenlösung zu 100 cbcm Wasser verbraucht worden, so ist der Härtegrad des Wassers 12, es enthält 1 l des Wassers 0·12 g Calcium-, beziehungsweise Magnesiumoxyd.

---

*) 150 g Bleipflaster werden im Wasserbade erweicht, mit 40 g Kaliumcarbonat innig gemengt; die gleichförmige Mischung wird mit 90procentigem Weingeist erwärmt, Lösung filtrirt, der Weingeist abgedunstet. 10 g dieser so erhaltenen, im Wasserbade getrockneten Seife werden in 500 cbcm 56procentigem Weingeist gelöst, die Lösung nachher noch mit so viel des letzteren verdünnt, dass von ihr genau 45 cbcm nöthig sind, um in 100 cbcm Bariumchloridlösung nach dem Durchschütteln eine Schaumbildung hervorzurufen. Zur Darstellung der letzteren werden 0·523 g krystallisirtes Bariumchlorid in Wasser zu 1 l gelöst; 100 cbcm = 0·0523 g $BaCl_2, 2 H_2O$, = 0·012 g Kalk (CaO).

Folgende Tabelle, von Faiszt und Knausz durch directe Versuche festgestellt, dient zur Berechnung der in Deutschland allgemein angenommenen Härtegrade:

Verbrauchte Seifenlösung:	Härtegrad:
3·4 cbcm	0·5
5·4 „	1·0
7·4 „	1·5
9·4 „	2·0
Differenz für 1 cbcm = 0·25 Härtegrade.	
11·3 cbcm	2·5
13·2 „	3·0
15·1 „	3·5
17·0 „	4·0
18·9 „	4·5
20·8 „	5·0
Differenz für 1 cbcm = 0·26 Härtegrade.	
22·6 cbcm	5·5
24·4 „	6·0
26·2 „	6·5
28·0 cbcm	7·0
29·8 „	7·5
31·6 „	8·0
Differenz für 1 cbcm = 0·277 Härtegrade.	
33·3 cbcm	8·5
35·0 „	9·0
36·7 „	9·5
38·4 „	10·0
40·1 „	10·5
41·8 „	11·0
Differenz für 1 cbcm = 0·294 Härtegrade.	
43·4 cbcm	11·5
45·0 „	12·0
Differenz für 1 cbcm = 0·31 Härtegrade.	

Wenn ein zu prüfendes Wasser gleich beim ersten Zusatz von Seifenlösung statt nur trübe zu werden weisse Flocken ausscheidet, so enthält es in der Regel mehr als 0·12 g Kalk im Liter, und muss für die Bestimmung seiner Gesammthärte zuvor in geeignetem Verhältniss mit reinem Wasser verdünnt werden (Kubel).

Die deutschen Härtegrade, von denen jeder 1 Th. Kalk (beziehungsweise demselben äquivalente Mengen von Magnesiumsalzen) in 100000 Th. Wasser, oder was dasselbe ist, 1 mg Kalk in 100 g Wasser entspricht, sind von französischen und englischen Härtegraden verschieden. 1 französischer Härtegrad entspricht 1 Th. Calciumcarbonat (beziehungsweise demselben äquivalente Mengen von Magnesiumsalz) in 100000 Th. Wasser, 1 englischer Härtegrad 1 Th. Calciumcarbonat in 70000 Th. Wasser (die Zahl von Granen in 1 Gallon Wasser). Die verschiedenen Härtegrade verhalten sich somit zu einander:

deutsche		französische		englische
1	:	1·7857	:	1·25
0·56	:	1	:	0·70
0·80	:	1·4245	:	1

Deutsche Härtegrade werden französische durch Multiplication mit 1·7857, englische durch Multiplication mit 1·25, u. s. w.

b) Bestimmung der bleibenden Härte. 300 cbcm Wasser werden in einem geräumigen Glaskolben wenigstens ½ Stunde lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers durch reines Wasser gekocht. Die Mischung wird nach dem Erkalten mit reinem Wasser genau auf 300 cbcm gebracht, dann filtrirt und in 100 cbcm des Filtrats, oder bei höherem Kalkgehalt in weniger mit reinem Wasser verdünntem Filtrat, die Härte wie angegeben bestimmt und nach der verbrauchten Menge Seifenlösung berechnet (Kubel).

Soll der Magnesiumgehalt eines Wassers durch Seifenlösung besonders bestimmt werden, so werden 100 cbcm desselben erst mit überschüssigem Ammoniumoxalat versetzt, dadurch das gelöste Calciumsalz in niederfallendes Calciumoxalat umgewandelt. Das Filtrat von letzterem wird dann mit Seifenlösung wie oben angegeben auf seine Härte untersucht. Magnesiumsalze und Calciumsalze verhalten sich jedoch nicht äquivalent gegen Seifenlösung: Wenn 1 Aeq. Kalk 1 Aeq. Seife zersetzt, so zersetzt 1 Aeq. Magnesia 1·5 Aeq. Seife, ehe der stets erst nach einiger Zeit entstehende dauernde Schaum sich zeigt (Wanklyn).

Bestimmung der im Wasser gelösten Stoffe:

1) Feste unorganische und nicht flüchtige organische Stoffe. 300 bis 1000 cbcm Wasser werden erst in einer Porcellanschale bei nicht zum Sieden steigender Temperatur mit Vorsicht so weit verdampft, dass der Rückstand bequem mit Hülfe von etwas Wasser und einer Federfahne in eine gewogene Platinschale, oder einen gewogenen Platintiegel gebracht werden kann. Nachdem das geschehen, wird der Tiegelinhalt ganz zur Trockne verdunstet, indem man den Tiegel in einem Luftbade anfangs nicht über 90°, später aber langsam steigend bis auf 180° erhitzt und ihn bei dieser Temperatur erhält, bis nach mehreren Wägungen des erkalteten Tiegels sein Gewicht nicht mehr abnimmt. Der Rückstand im Tiegel enthält die unorganischen und nicht flüchtigen organischen Stoffe des Wassers, ihre Menge wird auf die des angewandten Wassers procentisch berechnet.

Wird der Rückstand im bedeckten Platintiegel mit einer spitzen Gasflamme nach und nach stellenweis bis zum beginnenden Glühen erhitzt, bis alle von der organischen Substanz herrührende

Kohle verbrannt ist, dann der Rückstand mehrere Male nach einander mit wässriger Ammoniumcarbonatlösung übergossen gelinde erwärmt, eingetrocknet, der Rückstand zuletzt wieder bei bei 180° erhitzt und nach dem Erkalten gewogen, so erhält man wenigstens annähernd bei Abwesenheit von Nitraten, Nitriten, Ammoniumsalzen, Magnesiumchlorid und Magnesiumcarbonat als Gewichtsverlust die Menge der organischen, als Rückstand die der unorganischen Substanzen.

Wenn das zu prüfende Wasser wesentliche Mengen von Magnesiumchlorid enthält, das nach dem Verdampfen im Rückstande bleiben und aus der Luft begierig Feuchtigkeit aufnehmen, also die Wägung des Trockenrückstandes sehr erschweren würde, so muss ihm vor dem Verdampfen eine gewogene Menge geglühten Natriumcarbonats zugesetzt werden. Das Magnesiumchlorid wird dadurch unter Bildung von Magnesiumcarbonat und Natriumchlorid zersetzt, die beide nebst dem überschüssigen Natriumcarbonat nach dem Verdampfen des Wassers in dem bei 180° getrockneten Rückstand bleiben. Vom Gewicht des Gesammtrückstandes muss natürlich das Gewicht des zugesetzten Natriumcarbonats abgezogen werden, um die Menge der festen unorganischen und organischen Stoffe zu finden.

Der bei 180° getrocknete Rückstand des Wassers ist meistens weiss oder grauweiss, bei Eisengehalt gelblich oder sonst von organischen Stoffen gefärbt; wird er durch verdünnte Natronlauge gelb gefärbt, so enthält er sogenannte Humusstoffe. Ist er von einer bestimmten Menge Wasser geblieben, so kann er zur Bestimmung des im Wasser enthaltenen, mit Natrium, Kalium, oder Magnesium und Calcium verbundenen Chlors dienen (S. 332).

2) Organische Stoffe. Ihre Bestimmung beruht auf ihrer Oxydation durch Kaliumpermanganat. Es werden 100 cbcm Wasser zunächst auf $^2/_3$ eingedampft, um durch das darin fast nie fehlende Calciumcarbonat etwa vorhandene Ammoniumverbindungen zu zersetzen. Dann werden sie mit reinem Wasser annähernd auf das ursprüngliche Volumen gebracht, mit 10 cbcm Schwefelsäure (in 100 cbcm Wasser = 30 g conc. Schwefelsäure) vermischt zum Sieden erhitzt und so viel $^1/_{100}$-Kaliumpermanganatlösung (Chamäleonlösung)*) zugegeben, dass die Mischung tief roth erscheint, auch

---

*) 0·5 g Kaliumpermanganat, $KMnO_4$, in 1 l Wasser lösen, die Lösung

nach 5 Minuten langem Kochen noch roth bleibt. Darauf werden 10 cbcm $^1/_{100}$-Normaloxalsäurelösung zugesetzt und schliesslich die farblos gewordene Flüssigkeit bis zur schwachen lichten Röthung mit Chamäleonlösung versetzt. Da 5 Th. organische Substanzen durchschnittlich durch 1 Th. Kaliumpermanganat oxydirt werden, so ist aus der verbrauchten Menge Chamäleonlösung die der organischen Substanzen zu berechnen: 10 cbcm Chamäleonlösung = 10 cbcm $^1/_{100}$-Normaloxalsäurelösung; werden von den insgesammt verbrauchten cbcm Chamäleonlösung 10 cbcm abgezogen, so bleiben die zur Oxydation der organischen Substanzen in 100 cbcm Wasser verbrauchten cbcm Chamäleonlösung, von denen 1 cbcm = 0·0003165 g Kaliumpermanganat, = 0·00158 g organische Substanz entspricht. Werden also die hierzu verbrauchten cbcm Chamäleonlösung mit 0·0158 multiplicirt, so resultirt die Menge der organischen Substanz in Grammen in 1 l Wasser (Kubel und Tiemann).

Bei einem Gehalt des Wassers an salpetriger Säure (S. 338) wird auch diese durch Chamäleonlösung oxydirt; es müssen daher 100 cbcm des Wassers erst mit 10 cbcm Schwefelsäure (S. 325), dann mit Chamäleonlösung ohne Erwärmung bis zur ersten schwachen Röthung versetzt werden; die dazu verbrauchte Menge ist dann später von der Gesammtmenge der verbrauchten Chamäleonlösung abzuziehen.

Die vorstehende Methode der Bestimmung organischer Stoffe ist, wie schon Mohr angab, nicht ganz genau, da saure Chamäleonlösung bei anhaltendem Sieden auch ohne organische Stoffe Sauerstoff abgiebt, oft indifferent ist. Genauere Resultate giebt Fr. Schulze's Methode, nach der die Oxydation durch Chamäleonlösung in alkalischer Lösung vor sich geht. Es werden 100 cbcm des zu untersuchenden Wassers mit 0·5 cbcm concentrirter Kalilauge (1 Th. frisch geschmolzenes Kaliumhydroxyd und 2 Th. Wasser) vermischt, zur Mischung 10 cbcm Chamäleonlösung gesetzt; das Ganze wird zum Sieden erhitzt, 5 Minuten lang gekocht, darnach auf 50 bis 60° abgekühlt mit 5 cbcm verdünnter Schwefelsäure (S. 325) angesäuert. Dann werden 10 cbcm $^1/_{100}$-Normaloxalsäurelösung auf einmal zugegeben und nun wird

---

auf $^1/_{100}$-Normaloxalsäurelösung titriren, die in 1 l = 0·63 g krystallisirte Oxalsäure ($C_2H_2O_4$, $2\,H_2O$) enthält; dann enthält 1 cbcm Kaliumpermanganatlösung 0·0003165 g Kaliumpermanganat.

mit Chamäleonlösung die farblose Mischung bis zur schwach rothen Färbung titrirt. Berechnung wie oben (Trommsdorff, modificirtes Verfahren von F. Schulze).

Gutes Brunnenwasser entfärbt für je 100 cbcm nur 1 bis 2 cbcm dieser Chamäleonlösung.

3) Kohlensäure, CO_2. — a) Freie und halb gebundene, d. h. mit Carbonaten zu Hydrocarbonaten verbundene Kohlensäure. Ihre Bestimmung beruht auf Neutralisation derselben mit Bariumhydroxyd, und dessen überschüssiger Menge mit Oxalsäure unter Bildung von in Wasser unlöslichen Salzen:

$$\underbrace{CO_2}_{\substack{44\\(2{\cdot}2)}} + \underbrace{Ba(OH)_2}_{171} = BaCO_3 + H_2O.$$

$$CaH_2(CO_3)_2 + Ba(OH)_2 = BaCO_3 + CaCO_3 + 2H_2O.$$

$$\underbrace{Ba(OH)_2}_{171} + \underbrace{H_2C_2O_4, 2H_2O}_{\substack{126\\(6{\cdot}3)}} = BaC_2O_4, 2H_2O + 2H_2O.$$

Bariumhydroxyd ist nur dann direct anzuwenden, wenn das Wasser nicht auch Sulfate, Alkalicarbonate, oder sonst Alkalisalze enthält, deren Säuren unlösliche Bariumsalze bilden würden. Sind solche Salze darin, so müssen zu 0·25 l Wasser 10 cbcm neutraler gesättigter Bariumchloridlösung gesetzt werden, damit jene Salze sich umsetzen können, z. B.

$$CaSO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + CaCl_2.$$
$$Na_2CO_3 + BaCl_2 = BaCO_3 + 2NaCl.$$

Dieser Zusatz verhindert auch, dass die aus Anwesenheit von Alkalihydroxyd in der Bariumhydroxydlösung, oder von Magnesiumcarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser, nach späterem Zusatz von Oxalsäure entstehenden Alkali- und Magnesiumoxalate mit Calciumcarbonat, das selten im Wasser fehlen wird, sich zu Calciumoxalat und Alkalicarbonat oder Magnesiumcarbonat umsetzen, welche letzteren natürlich wiederum Oxalsäure in Anspruch nehmen.

Bei Gegenwart von Magnesiumsalzen in dem kohlensäurehaltigen Wasser würden sich diese auch mit Bariumhydroxyd unter Abscheidung von Magnesiumhydroxyd umsetzen; daher ist es nöthig, dass zu 0·25 l Wasser 5 cbcm fast gesättigte Ammoniumchloridlösung hinzugefügt werden, um aus den Magnesiumsalzen ein lösliches neutrales Ammonmagnesiumsalz zu bilden und so die Fällung von Magnesiumhydroxyd zu verhüten.

Enthält ein Wasser jene Salze nicht, so setzt man zu 0·25 l desselben in einem Glaskolben direct 10 bis 20 cbcm Barytwasser, das auf $^1/_{10}$-Normaloxalsäurelösung*) titrirt ist; enthält es aber jene Salze, so wird zu 0·25 l erst Bariumchlorid, dann Ammoniumchlorid gesetzt, darauf das Barytwasser. Man verschliesst nun den Kolben, prüft nach kurzer Zeit ob ein Tropfen der Mischung Curcumapapier noch bräunt, also Barytwasser im Ueberschuss vorhanden ist. Ist das der Fall, so lässt man die Mischung 12 Stunden stehen, ist es nicht der Fall, so setzt man noch so oft jedesmal 10 cbcm Barytwasser zu, bis eine Bräunung des Papiers durch einen Tropfen der Mischung erfolgt, auch nach 12stündigem Stehen der Mischung im verschlossenen Kolben noch eintritt. Nach dieser Zeit titrirt man mit $^1/_{10}$-Oxalsäurelösung den Ueberschuss von Barytwasser zurück, lässt unter öfterem Betupfen des Curcumapapiers hineinfliessen, bis beim letzten Tropfen ein brauner Ring nicht mehr erscheint. Zieht man die verbrauchten cbcm Oxalsäurelösung von den zugesetzten cbcm Barytwasser ab, so giebt der Rest mit 0·0022 multiplicirt das Gewicht der freien und halb gebundenen Kohlensäure in Grammen in 0·25 l, diese Zahl mit 4 multiplicirt in 1 l Wasser. 1 g CO_2 = 536·46 cbcm bei 15° und 760 mm Barometerstand.

Wenn das zu prüfende Wasser frei von Magnesiumsalzen ist, also mit Ammoniumchlorid nicht versetzt zu werden braucht, so kann die mit Barytwasser übersättigte Mischung auch zum Sieden erhitzt, und nach dem Erkalten mit Oxalsäurelösung titrirt werden; bei einem Ammoniumsalzzusatz darf es nicht geschehen, weil aus ihm durch Barytwasser Ammoniak entwickelt wird und dieses beim Sieden theilweis entweichen würde.

b) Ganz gebundene, d. h. Carbonate bildende Kohlensäure. Man setzt zu 0·25 l Wasser, das vorher mit Bariumchlorid und wenn nöthig mit Ammoniumchlorid vermischt worden ist (s. oben), einen Ueberschuss von titrirtem Barytwasser, bis die Mischung einen braunen Ring auf Curcumapapier erzeugt, lässt die Mischung 12 Std. stehen (oder erhitzt sie), filtrirt dann die Flüssigkeit auf einen mit Glasscheibe zu bedeckenden Trichter in eine Korkflasche, wäscht den Filterrückstand mit siedendem Wasser rasch aus, bis die ablaufenden Tropfen Curcumapapier nicht mehr bräunen. Im Filtrat ermittelt man nun den Ueberschuss von Barytwasser mit $^1/_{10}$-Normaloxalsäurelösung, und berechnet darnach wie vorhin angegeben die freie und halb gebundene Kohlensäure in Grammen im Liter Wasser. Der ausgewaschene Rückstand auf dem Filter enthält sämmtliche Kohlensäure als Barium- und Calciumcarbonat. In diesem bestimmt man die Kohlensäure, indem man ihn auf dem Filter in Salzsäure löst, das Filter gut mit Wasser auswäscht, Filtrat nebst Waschwasser zur Vertreibung überschüssiger Salzsäure zur Trockne verdampft, in der wässrigen Lösung des Rückstandes die Menge des Chlors mit $^1/_{10}$-Normalsilbernitratlösung*) und Kaliumchromat bestimmt (S. 332), nachdem ihr vorher etwas Natriumsulfat zugesetzt war, um Barium als Bariumsulfat zu fällen; aus der verbrauchten Silberlösung ist die Menge der Kohlensäure zu berechnen. 1 cbm $^1/_{10}$-Normalsilbernitratlösung = 0·0022 g CO_2. Wird von der so bestimmten Gesammtmenge Kohlensäure die erst in 0·25 l Wasser gefundene Menge freier und halb gebundener Kohlensäure abgezogen, so bleibt die Menge ganz gebundener Kohlensäure, diese mit 4 multiplicirt giebt die ganz gebundene Kohlensäure in 1 l Wasser (Pettenkofer).

---

*) 6·3 g krystallisirte Oxalsäure in Wasser zu 1 l lösen.

4) Wasserstoffsulfid. Die Bestimmung desselben beruhet auf seiner Wirkung auf Kupfersulfatlösung, in der es Kupfersulfid bildet, der Umsetzung von Kupfersulfat und Kaliumjodid in Kupferjodür, Kaliumsulfat und Jod, sowie der Lösung des letzteren in Natriumthiosulfatlösung als Natriumjodid unter Bildung von Natriumtetrathionat:

$$\underbrace{2\,H_2S}_{\substack{68\\(3{\cdot}4)}} + 2\,CuSO_4 = 2\,CuS + 2\,H_2SO_4,$$

$$2\,CuSO_4 + 4\,KJ = CuJ_2 + 2\,K_2SO_4 + J_2,$$

$$J_2 + \underbrace{2\,(Na_2S_2O_3, 5\,H_2O)}_{\substack{496\\(24{\cdot}8)}} = 2\,NaJ + Na_2S_4O_6 + 10\,H_2O.$$

Zu 0·25 l Wasser wird Kupfersulfatlösung im Ueberschuss gesetzt, die Mischung gut geschüttelt zum Sieden gebracht, das in dichten Flocken abgeschiedene Kupfersulfid abfiltrirt, gut ausgewaschen, vom Filter in eine Porzellanschale gespritzt, hier in Salpetersäure und wenig Schwefelsäure gelöst, die Lösung zur

---

*) 17 g. geschmolzenes Silbernitrat in Wasser zu 1 l lösen.

Trockne verdampft. Das zurückbleibende Kupfersulfat aber wird in Wasser gelöst, zur Lösung etwas Kaliumjodidlösung, dann Stärkekleister gesetzt, und die sich blau färbende Mischung so lange mit $^1/_{10}$-Normalnatriumthiosulfatlösung*) vermischt, bis sie gut durchgeschüttelt bleibend farblos ist. Die Zahl der verbrauchten cbcm Natriumthiosulfatlösung mit 0·0034 multiplicirt giebt das Gewicht des Wasserstoffsulfids in Grammen in 0·25 l, diese Zahl mit 4 multiplicirt in 1 l Wasser. 1 g Wasserstoffsulfid = 694·12 cbcm bei 15° und 760 mm Barometerstand.

5) Sauerstoff. 800 cbcm Wasser werden in einer Literflasche mit 30 cbcm $^1/_{10}$-Normaleisenoxydulammonsulfatlösung**) vermischt; dann wird durch bis auf die Oberfläche des Wassers geleitete Kohlensäure die in der Flasche befindliche Luft ausgetrieben, der Inhalt der Flasche mit überschüssigem Ammoniak versetzt, die Flasche sogleich gut verkorkt und wiederholt einige Zeit hindurch geschüttelt, damit das frisch gefällte Eisenhydroxydul durch den Sauerstoff der Luft im Wasser oxydirt werden kann. Nach 1 bis 2 Stunden wird der Inhalt der Flasche mit Schwefelsäure (1 : 1) übersättigt, vorher ein Stückchen Ammoniumcarbonat zugesetzt, damit die aus ihm durch Schwefelsäure sich entwickelnde Kohlensäure die Luft abhält, und dann zu der klaren Lösung unter Umschütteln soviel $^1/_{10}$-Chamäleonlösung***) gesetzt, bis die Mischung eben bleibend röthlich erscheint. Die bis dahin verbrauchten cbcm Chamäleonlösung werden von den angewandten 30 cbcm Eisensalzlösung abgezogen; die übrig bleibenden cbcm Eisensalzlösung sind durch den freien Sauerstoff der Luft des Wassers oxydirt:

$$\underbrace{2\,[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2, 6\,H_2O]}_{\substack{784\\(39{\cdot}2)}} + 4\,NH_3 = 4\,(NH_4)_2SO_4 + 2\,Fe\,(OH)_2 + 8\,H_2O,$$

$$2\,Fe(OH)_2 + \underbrace{O}_{\substack{16\\(0{\cdot}8)}} + 3\,H_2SO_4 = Fe(SO_4)_3 + 5\,H_2O;$$

es entspricht 1 cbcm Eisensalzlösung = 0·0008 g Sauerstoff, und wird die Anzahl der verbrauchten cbcm Eisensalzlösung erst mit

---

*) 24·8 g krystallisirtes Natriumthiosulfat in Wasser zu 1 l lösen.

**) 39·2 g krystallisirtes Eisenoxydulammoniumsulfat in Wasser zu 1 l gelöst.

***) 3·165 g krystallisirtes Kaliumpermanganat in Wasser zu 1 l gelöst, die Lösung genau auf $^1/_{10}$-Normaleisenoxydulammonsulfatlösung titrirt.

0·0008 multiplicirt, dann das Product noch mit 1·25 (da 800 cbcm Wasser verwendet waren), so erhält man die Menge Sauerstoff in Grammen in 1 l Wasser. 1 g Sauerstoff = 735·91 cbcm bei 15° und 760 mm Barometerstand. (Mohr, König und Mutschler.)

6) Ammoniak. Es werden zwei längere Glasröhren mit dem zu prüfenden Wasser gefüllt, zu jeder Portion einige Tropfen Natronlauge gesetzt, dann zu der einen 20 bis 30 Tropfen Nessler's Reagens.*) Nach dem Umschütteln beobachtet man, ob die mit Reagens vermischte Portion Wasser eine merkbar dunklere, röthliche oder rothe Färbung angenommen hat als die andere, oder wohl gar einen röthlichen Niederschlag enthält, was beides auf Anwesenheit von Ammoniak schliessen lässt.

Zur Bestimmung des Ammoniaks werden 150 cbcm des zu prüfenden Wassers mit 1 cbcm Sodalösung (1 : 2) und 0·5 cbcm Natronlauge (1 : 2) vermischt; nach mehreren Stunden wird das klare Wasser vom ausgeschiedenen Calcium- resp. Magnesiumcarbonat abgegossen. 100 cbcm dieses Wassers werden in einem Cylinderglase mit 1 cbcm Nessler'schem Reagens vermischt, wenn dadurch bedeutende Gelbfärbung eintritt noch mit 1 cbcm. In einem zweiten Cylinderglase von ganz gleichen Dimensionen werden dann etwa 90 cbcm reines (ammoniakfreies) Wasser mit 0·6 cbcm Sodalösung und 0·3 cbcm Natronlauge, dann mit Wasser zu 100 cbcm gemischt; zu dieser Mischung wird 1 cbcm Salmiaklösung**) und ebensoviel Nessler'sches Reagens wie zu dem vorigen gefügt und die Färbung der Mischungen nach einigen Minuten verglichen. Dann muss mit Salmiaklösung so lange probirt werden, bis die Färbung der Mischungen in beiden Gläsern eine gleiche ist; jedoch darf man nicht zur ersten Mischung von Neuem Salmiaklösung zusetzen, sondern muss stets eine neue Mischung von 2,

---

*) 50 g Kaliumjodid in 50 g heissem Wasser lösen und von einer heissen Lösung von 25 g Quecksilberchlorid so lange zusetzen, bis das entstehende Quecksilberjodid aufhört sich zu lösen. Dann wird filtrirt, das Filtrat mit 150 g Kaliumhydroxyd in concentrirter Lösung vermischt und auf 1 l verdünnt; es werden noch 5 cbcm Quecksilberlösung hinzugesetzt, die nach längerem Stehen geklärte Lösung vom Niederschlag abgegossen und in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt (Hadow und Hiller).

**) 3·15 g fein gepulvertes, bei 100° sorgfältig getrocknetes Ammoniumchlorid in Wasser zu 1 l lösen; von dieser Lösung werden 10 cbcm mit Wasser zu 1 l verdünnt, dann entspricht 1 cbcm = 0·00001 g Ammoniak.

3 cbcm u. s. w. Salmiaklösung mit Wasser darstellen. Die verbrauchten cbcm Salmiaklösung mit 0·0001 multiplicirt = die Menge Ammoniak in Grammen in 1 l Wasser. 1 g Ammoniak = 1385·24 cbcm bei 15° und 760 mm Barometerstand. Wenn in dem zu untersuchenden Wasser durch Nessler's Reagens eine zu dunkele rothgelbe Färbung eintrat, so muss der Versuch mit dem mit einer entsprechenden Menge reinem Wasser verdünnten Wasser wiederholt werden.

7) Chlor. Der beim Verdampfen von 300—1000 cbcm Wasser erhaltene Rückstand (S. 325) enthält die im Wasser enthaltenen Chlorverbindungen. Er wird in destillirtem Wasser gelöst, die Lösung mit rothem Lackmuspapier geprüft und aus dessen Bläuung auf Spuren von Natriumcarbonat geschlossen, wobei die Abwesenheit von Calciumsulfat angenommen werden darf.

Im Falle solcher Bläuung kann im Rückstand zuerst das Natriumcarbonat bestimmt werden. Es wird seine wässrige filtrirte Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure im Ueberschuss versetzt in einer Platinschale zur Trockne verdampft, der Rückstand bis zur vollständigen Austreibung freier Salzsäure gelinde erhitzt, dann wieder in etwa 20 cbcm Wasser gelöst. In dieser Lösung wird das Chlor bestimmt, welches ursprünglich im Rückstande als Chlorid war, und zugleich das, welches dem aus vorhanden gewesenen Natriumcarbonat mittelst Salzsäure gebildeten Natriumchlorid entspricht. Die Lösung wird in einem auf weisser Unterlage stehenden Becherglase, oder in einer weissen Porcellanschale mit 5 bis 10 Tropfen einer wässrigen Lösung von Kaliumchromat versetzt und unter Umrühren mit $^1/_{10}$-Normalsilbernitratlösung (S. 329) vermischt, bis der in der Mischung entstehende Niederschlag, der aus Silberchlorid und Silberchromat besteht, und dessen rothbraunes Silberchromat sogleich durch noch unzersetzt gelöstes Natriumchlorid wieder in weisses Silberchlorid umgewandelt wird, nicht mehr weiss wird, sondern durch den letzten Tropfen Silberlösung bleibend schwach bräunlichroth gefärbt erscheint (s. S. 231):

$$\underbrace{Na_2CO_3}_{\substack{106\\(5\cdot3)}} + \underbrace{2\,HCl}_{\substack{73\\(3\cdot65)}} = \underbrace{2\,NaCl}_{\substack{117\\(5\cdot85)}} + H_2O + CO_2,$$

$$2\,NaCl + \underbrace{2\,AgNO_3}_{\substack{340\\(17)}} = 2\,AgCl + 2\,NaNO_3.$$

1 cbcm der verbrauchten Silberlösung = 0·00355 g Chlor, 0·00365 g Wasserstoffchlorid, 0·00585 g Natriumchlorid, 0·0053 g Natriumcarbonat.

Um die Menge des ursprünglich im Wasser vorkommenden Chlors zu bestimmen, wird von Neuem eine gemessene Menge, etwa 500 cbcm, in einer Schale bis auf etwa 200 cbcm verdunstet und in ihr nach sehr genauem Neutralisiren mit Salpetersäure gleich in der Schale wie angegeben nach Zusatz von Kaliumchromat mit $^1/_{10}$-Normalsilbernitratlösung der Chlorgehalt bestimmt. Wird die Zahl der jetzt verbrauchten cbcm Silberlösung von der vorhin für den mit Salzsäure behandelten Rückstand einer gleichen Menge Wasser verbrauchten abgezogen, so bleiben die cbcm Silberlösung, welche zur Zersetzung des aus Natriumcarbonat gebildeten Natriumchlorids verbraucht worden sind. Leicht ist darnach der Gehalt des Wassers an Natriumcarbonat, auch an Chlor oder Natriumchlorid zu berechnen.

Im Falle eine Bläuung von rothem Lackmuspapier durch die Lösung eines Wasserverdampfungsrückstandes nicht eintritt, ist Natriumcarbonat nicht darin, wahrscheinlich aber Calciumsulfat. Man bestimmt dann wie zuletzt angegeben in der Lösung direct den Chlorgehalt.

8) Schwefelsäure. Es lässt sich aus dem Wasser die Schwefelsäure durch Bariumchlorid als Bariumsulfat, nachher durch Kaliumchromat der Ueberschuss von Bariumchlorid als Bariumchromat fällen und aus der zur ersteren Fällung verbrauchten Menge Bariumchlorid die der Schwefelsäure berechnen. Da jedoch hierbei nach Tiemann grössere Mengen Calciumsalz störend sein können, so nimmt man nach ihm nicht das ursprüngliche Wasser, sondern kocht es erst vorher eine Zeit lang zur Ausscheidung der grösseren Menge Calciumsalz. 100 cbcm Wasser werden $^1/_4$ Stunde lang gekocht; dann wird es mit reinem Wasser gemischt wieder auf sein ursprüngliches Volumen gebracht in einem 150 cbcm fassenden Glaskolben bis zum Sieden erhitzt, mit 15 bis 20 cbcm $^1/_{10}$-Normalbariumchloridlösung*) versetzt einige Minuten gekocht, und dann zu der Mischung aus einer Bürette soviel $^1/_{10}$-Normalkaliumchromatlösung**) zugetröpfelt,

---

*) 12·2 g krystallisirtes Bariumchlorid in Wasser zu 1 l lösen.

**) 7·378 g reines Kaliumbichromat in 100 cbcm Wasser lösen, Lösung bis zur gelben Färbung mit (annähernd 9 g) 10procentiger Ammoniaklösung und mit Wasser bis zu 1 l mischen.

bis eine schwache, aber deutliche Gelbfärbung der Flüssigkeit eintritt. Nach dem Erkalten wird die Mischung bis zur Marke von 150 cbcm mit reinem Wasser aufgefüllt, 100 cbcm werden davon abfiltrirt in einen engen, weissen Glascylinder gebracht. Darauf versetzt man 100 cbcm reines Wasser in einem gleichweiten, weissen Glascylinder mit derselben Kaliumchromatlösung, bis die Flüssigkeiten beider Cylinder gleichen Farbenton zeigen. Die dazu gebrauchten cbcm Kaliumchromatlösung werden mit ⅔ multiplicirt von den zu dem geprüften Wasser zugesetzten cbcm abgezogen; es bleibt die Menge Kaliumchromatlösung, welche den zugesetzten Ueberschuss von Bariumchlorid zersetzte. Wird sie von den verbrauchten cbcm Bariumchloridlösung abgezogen, so bleibt die zur Fällung der Schwefelsäure verbrauchte Menge Bariumchloridlösung, von der 1 cbcm = 0·0049 g Schwefelsäure, = 0·004 g Schwefeltrioxyd (SO_3), = 0·0068 g Calciumsulfat ($CaSO_4$), = 0·0086 g Gyps ($CaSO_4, 2H_2O$) entspricht:

$$\underbrace{H_2SO_4}_{\substack{98\\(4{\cdot}9)}} + \underbrace{BaCl_2, 2H_2O}_{\substack{244\\12{\cdot}2}} = BaSO_4 + 2HCl + 2H_2O.$$

$$\underbrace{CaSO_4}_{\substack{136\\(6{\cdot}8)}} + \underbrace{BaCl_2, 2H_2O}_{\substack{244\\(12{\cdot}2)}} = BaSO_4 + CaCl_2 + 2H_2O.$$

Das Resultat mit 10 multiplicirt giebt den Gehalt an Schwefelsäure resp. Schwefeltrioxyd, Calciumsulfat, Gyps in Grammen in 1 l Wasser.

9) Salpetersäure. 1 cbcm Wasser wird in einem Porcellanschälchen zur Trockne verdampft, der Rückstand mit 2 Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure und äusserst wenig Brucinlösung*) versetzt; es giebt sich an einer rosarothen Färbung der Mischung noch 0·1 mg Salpetersäure zu erkennen (Nicholson). Oder es werden zu einem halben Tropfen Wasser 1 bis 2 Tropfen Brucinlösung, dann aus einer Pipette 6 bis 10 Tropfen concentrirte Schwefelsäure gesetzt; es tritt bei Anwesenheit von Salpetersäure eine rosarothe Färbung der Mischung ein (Reichardt, Böttger).

Die Bestimmung der Salpetersäure im Wasser gründet sich auf ihr Vermögen Indigblau zu oxydiren, eine blaue Indigolösung zu entfärben. Es werden in einem Glaskolben 50 cbcm des zu prüfenden Wassers mit 50 cbcm reiner concentrirter Schwefelsäure gemischt; zu der heiss werdenden Mischung wird während sie noch heiss ist unter stetem Umschütteln aus einer Bürette so viel Indigolösung*) gesetzt, bis der Inhalt des Kolbens nicht mehr gelblich erscheint, sondern eine deutlich grünliche Färbung angenommen hat, diese auch behält. Der Versuch wird dann so wiederholt, dass man die bis dahin verbrauchten cbcm Indigolösung zu einer neuen gleichen Menge Wasser auf einmal setzt, und nachher erst ein gleiches Volumen concentrirter Schwefelsäure hinzufügt. Es erfolgt nun Entfärbung, aber man wird meistens noch einige Tropfen Indigolösung bis zur Endreaction zuzusetzen haben, da hierbei nicht, wie beim ersten Versuch, die durch Schwefelsäure frei gemachte Salpetersäure zur Oxydation etwa vorhandener organischer Stoffe verbraucht wird, sondern nur die Indigolösung oxydirt. Aus den beim zweiten Versuch verbrauchten cbcm Indigolösung ist die Menge der im Wasser vorkommenden wasserfrei gedachten Salpetersäure zu berechnen; 1 cbcm Indigolösung = 0·00005 g Salpetersäureanhydrid, Stickstoffpentoxyd (N_2O_5), oder bei Anwendung von 50 cbcm Wasser für die Bestimmung gleich auf 1 l Wasser berechnet 0·001 g N_2O_5.

---

*) 1 Th. Brucin wird mit 600 bis 700 cbcm Wasser wiederholt geschüttelt, so dass noch etwas davon ungelöst bleibt, Lösung filtrirt.

Wenn der Gehalt an Salpetersäure im Wasser über 0·05 g in 1 l steigt, so ist es nöthig die Bestimmung zu wiederholen, nachdem das Wasser mit reinem Wasser 2-, 5-, 10fach verdünnt ist; natürlich entspricht dann aber jeder verbrauchte cbcm Indigolösung der 2-, 5-, 10fachen Menge N_2O_5 in 1 l Wasser (**Marx**, **Trommsdorff**, **Goppelsröder**, **Hoffmann**).

Die Bestimmung der Salpetersäure mittelst Indigolösung ist nicht genau, wenn das Wasser gleichzeitig viele organische Stoffe enthält, die mehr oder weniger leicht durch Salpetersäure oxydirt werden, oder wenn es zugleich salpetrige Säure enthält, die wie Salpetersäure Indigblau oxydirt. In derartigen Fällen ist die Salpetersäure besser entweder nach einer von **Schlösing** angegebenen Methode zu bestimmen (s. Salpetersäure), oder nach einem von F. **Schulze** herrührenden, von **Tiemann** modificirten Verfahren. Dieses beruhet auf einer Zersetzung der Salpetersäure durch Eisenchlorür in salzsaurer Lösung zu Stickoxydgas, dessen Messung und Gewichtsbestimmung:

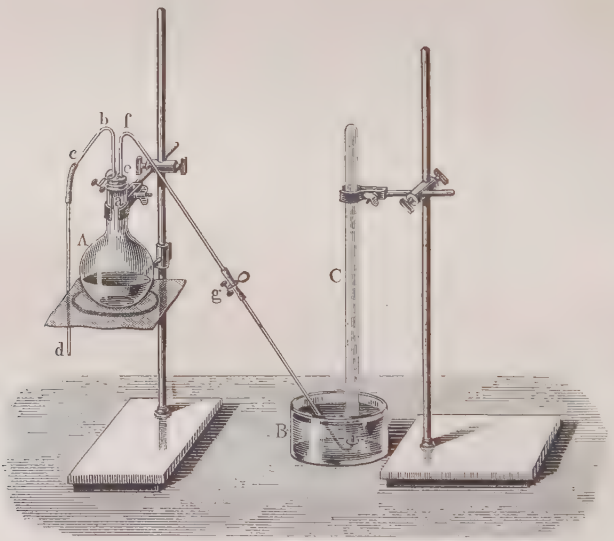
---

*) Eine Lösung von Indigotin (Indigocarmin) des Handels, oder von Indigo in concentrirter Schwefelsäure wird so weit mit Wasser verdünnt, dass 1 cbcm derselben nach Zusatz reiner Schwefelsäure genau durch 1 cbcm Salpeterlösung entfärbt wird, welche in 1 l = 0·0936 g Kaliumnitrat enthält.

$$\underbrace{\underbrace{2\,HNO_3}_{N_2O_5}}_{108} + 6\,FeCl_2 + 6\,HCl = \underbrace{2\,NO}_{60} + 3\,FeCl_6 + 4\,H_2O.$$

Dazu ist ein Apparat zusammenzustellen, Fig. 119, dessen Benutzung nur etwas Uebung verlangt. Ein Glaskolben *A* von 150 cbcm Rauminhalt ist mit einem Kautschukkork verschlossen, in dem 2 Glasröhren stecken; die eine *a*, *b*, *c* ist bei *a* in eine nicht zu feine Spitze ausgezogen und ragt etwa 2 cm unter dem Kork hervor, die andere *e*, *f*, *g* dagegen schneidet genau mit der unteren Fläche des Korkes ab. Ueber das untere Ende der Röhre *g*, *h* ist bei *h* ein Stückchen Kautschukschlauch gezogen, um sie vor dem Zerbrechen zu schützen. Die Wanne *B* und die in $^1/_{10}$ cbcm getheilte möglichst enge Messröhre *C* sind mit ausgekochter 10procentiger Natronlauge gefüllt.

Fig. 119.



Es werden 100—300 cbcm von dem zu untersuchenden Wasser, unter Umständen auch mehr, in einer Porcellanschale auf etwa

50 cbcm verdampft, diese unter Nachspülen mit wenig Wasser in den Kolben *A* gebracht, wobei ein etwa abgeschiedener Niederschlag unberücksichtigt bleiben kann. Man kocht nun bei offenen Röhren den Inhalt des Kolbens weiter ein, lässt gegen Ende der Operation das untere Ende der Röhre *c*, *f*, *g*, *h* unter die Natronlauge treten, so dass die Wasserdämpfe theilweise durch dieselbe entweichen. Nach einigen Minuten drückt man den Kautschukschlauch bei *g* mit den Fingern zusammen. War durch die Wasserdämpfe alle Luft aus dem Kolben verdrängt, so steigt jetzt die Natronlauge rasch zurück, man schliesst den Quetschhahn bei *g* und lässt die Wasserdämpfe bei *d* entweichen. Erst wenn etwa 10 cbcm Flüssigkeit im Glaskolben *A* zurückgeblieben sind entfernt man die Lampe, schliesst den Quetschhahn bei *c* und spritzt die Röhre *d c* mit Wasser ganz voll, so dass kein Luftbläschen darin bleibt. Nun erst schiebt man die mit Natronlauge ganz gefüllte Messröhre *C* über das Röhrenende *h*, so dass dieses 2 bis 3 cm in jene hineinreicht. Sobald die Schläuche bei *c* und *g* durch den äusseren Luftdruck zusammengepresst werden giesst man nahezu gesättigte, freie Salzsäure enthaltende Eisenchlorürlösung in ein kleines Becherglas, ein zweites Becherglas füllt man mit concentrirter Salzsäure; darauf taucht man *d* erst in die Eisenchlorürlösung und lässt 15 bis 20 cbcm derselben durch Oeffnen des Quetschhahns bei *c* nach *A* fliessen, dann taucht man *d* in die Salzsäure und lässt zwei Mal solche in geringer Menge nachsteigen, so dass alle Eisenlösung aus der Röhre *d*, *c*, *b*, *a* entfernt wird.

Man erwärmt jetzt *A* über einer Lampe, ohne die Quetschhähne zu öffnen, erst sehr mässig, bis sich die Kautschukschläuche bei *c* und *g* etwas aufblähen, ersetzt dann den Quetschhahn bei *g* durch den Druck der Finger und lässt, sobald der Gasdruck stärker wird, das entwickelte Stickoxydgas nach *C* übersteigen. Schliesslich erhitzt man stärker, bis sich das Gasvolumen in *C* nicht mehr vermehrt und nimmt dann die Entwicklungsröhre aus der Natronlauge. Um die zum Gelingen der Bestimmung durchaus nothwendige Dichtigkeit der Kautschukverschlüsse zu erreichen ist es gut, die Kautschuckröhren mittelst Drahts an die Glasröhren zu befestigen.

Nachdem die Entwicklung von Stickoxydgas gänzlich aufgehört hat, schliesst man die Messröhre *C* mit dem Daumen, schüttelt sie, taucht sie immer noch mit dem Daumen verschlossen in einen grossen Glascylinder mit 15 bis 18° warmem Wasser.

lässt nun erst den Daumen fort und die Messröhre so tief in das Wasser sinken, dass innerhalb und ausserhalb derselben das Niveau des Wassers gleich ist, also das Stickoxydgas innerhalb der Messröhre unter dem zeitigen Druck der Atmosphäre sich befindet. Nunmehr liest man das Volumen des Stickoxydgases ab, reducirt es unter Berücksichtigung der Temperatur des Wassers und des Barometerstandes (S. 27), sowie der Tension des Wasserdampfes (S. 308) auf trockenes Gas von 0° und 760 mm Barometerstand, und findet darnach die in der zur Untersuchung angewandten Wassermenge enthaltene Salpetersäure (N_2O_5) in Milligrammen, wenn man die Cubikcentimeter Gas mit 2·417 multiplicirt; denn 1 cbcm Stickoxydgas wiegt bei 0° und 760 mm Barometerstand 1·343 mg, und da nach obiger Gleichung 60 g $NO = 108$ g N_2O_5 entsprechen, so entspricht 1 cbcm Stickoxydgas 2·417 mg Salpetersäureanhydrid. Es haben z. B. 300 cbcm Wasser 36 cbcm Stickoxydgas bei 17° und 750 mm Barometerstand gegeben. Sie werden auf trocknes Gas bei 0° und 760 mm Barometerstand berechnet, dabei gleich die ihnen entsprechenden Milligramme Salpetersäureanhydrid gefunden nach der Gleichung

$$V \frac{h - e}{760} \cdot \frac{273}{273 + t} \cdot 2{\cdot}417 = G,$$

worin V die direct abgelesenen Cubikcentimeter Stickoxydgas, h der Barometerstand, e die Tension des Wasserdampfs bei t, t die Temperatur des Gases, G Milligramme Salpetersäureanhydrid ausdrücken, in Zahlen also

$$36 \frac{750 - 14{\cdot}42}{760} \cdot \frac{273}{273 + 17} \cdot 2{\cdot}417 = 79{\cdot}266.$$

Die angewandten 300 cbcm Wasser enthalten also 79·266 mg Salpetersäureanhydrid, mithin enthält 1 l Wasser

$$\frac{79{\cdot}266 \cdot 1000}{300} = 264{\cdot}22 \text{ mg } N_2O_5.$$

10) Salpetrige Säure. Ihre Nachweisung beruht auf ihrer Eigenschaft aus Jodverbindungen Jod frei zu machen, welches Stärkmehl bläuet (S. 237). Es werden 500 cbcm Wasser mit 1 cbcm Zinkjodidkleister*), einer Messerspitze voll Zinkstaub und mit

---

*) 5 g Stärkmehl und 20 g Zinkchlorid werden mit 100 g Wasser längere Zeit gekocht, nach Zusatz von 2 g Zinkjodid mit Wasser zu 1 l verdünnt; die Lösung wird schliesslich filtrirt, muss im Dunkeln aufbewahrt werden (A. Genlis, Richter).

Essigsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt; bei Gegenwart von salpetriger Säure tritt sofort eine Bläuung der Mischung ein, deren Intensität der Menge der vorhandenen salpetrigen Säure entspricht. Diese Prüfung auf salpetrige Säure muss der auf Salpetersäure vorhergehen. Blieb sie resultatlos, so kann dieselbe Menge Wasser gleich durch Zusatz von Schwefelsäure auf Salpetersäure geprüft werden, denn durch Schwefelsäure werden die Nitrate des Wassers zersetzt, die frei werdende Salpetersäure wird durch den Zinkstaub zu salpetriger Säure reducirt, diese macht aus Zinkjodid das Jod frei, welches das gelöste Stärkmehl bläuet. Ist schon vorher eine Reaction auf salpetrige Säure eingetreten, so ist an der verstärkten Bläuung der Mischung nach Zusatz von Schwefelsäure das Vorhandensein von Salpetersäure zu erkennen (Kämmerer).

Noch genauer ist es, das auf salpetrige Säure zu prüfende Wasser mit Essigsäure vermischt zu destilliren, wobei die salpetrige Säure überdestillirt, in den ersten Antheilen des Destillates grösstentheils enthalten ist (Fresenius).

11) Kieselsäure, Eisen, Calcium, Magnesium. Es werden 1 bis 2 l Wasser mit etwas Salzsäure versetzt im Wasserbade verdampft, der staubig trockne Rückstand mit concentrirter Salzsäure übergossen, die Lösung mit Wasser verdünnt von der Kieselsäure abfiltrirt, diese mit Wasser abgewaschen, getrocknet, gewogen, ihr Gewicht auf Procente für das Wasser berechnet.

Aus der filtrirten Lösung wird mit überschüssigem Ammoniak das Eisen als Hydroxyd gefällt; es wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit reinem Zink zu Eisenoxydulsulfatlösung reducirt. Zu dieser wird nun nach passender Verdünnung mit Wasser und Zusatz von etwas Schwefelsäure soviel $^1/_{100}$-Normal-Chamäleonlösung (S. 325) aus einer Abgussbürette gesetzt, bis die Mischung bleibend röthlich erscheint, dann aus der verbrauchten Chamäleonlösung die Menge des Eisens auf Procente für das Wasser berechnet: 1 cbcm Chamäleonlösung = 0·00056 g Eisen.

Aus der vom Eisenhydroxyd abfiltrirten ammoniakalischen Flüssigkeit wird mit Oxalsäure das Calcium als Calciumoxalat gefällt; es wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, noch feucht in ein Becherglas gespritzt, hierin mit vielem Wasser und etwas Schwefelsäure übergossen, so dass sich der gebildete Gyps grösstentheils löst, und zu der, freie Oxalsäure enthaltenden Lösung so lange $^1/_{100}$-Normal-Chamäleonlösung aus einer Abgussbürette gesetzt, bis die Mischung oxalsäurefrei ist, also bleibend röthlich gefärbt erscheint. Aus der verbrauchten Menge Chamäleonlösung ist die der Oxalsäure, darnach die des Calciums für das Wasser in Procenten zu berechnen: 1 cbcm Chamäleonlösung = 0·00063 g krystallisirte Oxalsäure, = 0·0002 g Calcium, = 0·00028 g Kalk.

Das Filtrat vom Calciumoxalat wird mit einer Mischung von Natriumphosphat, Ammoniumchlorid und Ammoniak versetzt auf Magnesium geprüft; entsteht nach 12stündigem Stehen ein Niederschlag von Ammonmagnesiumphosphat, so wird er abfiltrirt, mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen, getrocknet, geglühet, das darnach gebliebene Magnesiumpyrophosphat gewogen: 100 Th. desselben sind 21·62 Th. Magnesium oder 36·03 Th. Magnesia, das Ganze wird für das Wasser auf Procente verrechnet.

Die Verwendung des Wassers ist bekanntlich eine mannigfache und massenhafte. Kommt seine Beschaffenheit, namentlich seine Reinheit, auch bei manchen Verwendungen, z. B. beim Spülen, bei Schlämmoperationen nicht in Betracht, so wird sie doch sehr berücksichtigt bei seiner Verwendung zu häuslichen und gewerblichen Zwecken (S. 313). Für die meisten Verwendungen wird weiches Wasser geeigneter als hartes sein, daher Fluss- und Regenwasser dem Brunnen- und Quellwasser vorgezogen werden; Trinkwasser soll bei einer Temperatur von 6 bis 12° und einem gewissen Gehalt an Luft und Kohlensäure nicht über 18 Gesammthärtegrade, noch bedeutend geringere bleibende Härte besitzen. Zum Kochen von Speisen ist weiches Wasser zu verwenden, seine Härte darf im Allgemeinen 10 Grade nicht übersteigen. Nur zuweilen wird in der Industrie hartes Wasser vorgezogen. In der Türkischrothfärberei geben harte Wässer die schönsten Farbentöne, Seide wird im Allgemeinen mit hartem Wasser schöner als mit weichem gefärbt.

Bei der Ausübung mancher Künste und Gewerbe, zu wissenschaftlichen Zwecken wird vielfach reines Wasser verwendet, destillirtes Wasser in der Medicin und Pharmacie als Lösungsmittel, bei Darstellung chemischer und pharmaceutischer Präparate, bei chemischen Untersuchungen gebraucht. Es dient nicht immer nur als Lösungsmittel, es beeinflusst auch chemische Processe; seine An- oder Abwesenheit ändert oft wesentlich die Reactionen zwischen zwei Stoffen, es erleichtert zuweilen die Vereinigung zweier Körper, tritt in neu entstandene Verbindungen ein, bewirkt öfter Zersetzungen von Verbindungen, verbindet sich auch wohl mit den Zersetzungsproducten.

Wasserstoffsuperoxyd, Wasserstoffdioxyd, H_2O_2, $= (OH)_2$. Obgleich Wasser weder durch Sauerstoff noch durch Ozon direct oxydirt werden kann, tritt diese höchste Sauerstoffverbindung des Wasserstoffs doch in kleinen Mengen neben Ozon bei manchen in Gegenwart von Wasser stattfindenden Oxydationsprocessen auf, so wenn ein Gemenge von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff durch eine Flamme entzündet wird (Böttger), wenn Phosphor oder leicht oxydirbare Metalle gleichzeitig mit Luft und Wasser in Berührung sind; es entsteht bei der Zerstörung von Ozon in Gegenwart von Wasser, vorübergehend bei der Oxydation von Ammoniak durch Ozon (S. 290), ist in der Atmosphäre, im Regen, Schnee und Thau nachgewiesen. Wasserstoffsuperoxyd, 1818 von Thénard entdeckt, bildet sich beim Einwirken von Salz- oder Schwefelsäure, selbst wässriger Kohlensäure auf Bariumsuperoxyd:

$$BaO_2 + 2HCl = H_2O_2 + BaCl_2;$$
$$BaO_2 + H_2SO_4 = H_2O_2 + BaSO_4;$$
$$BaO_2 + CO_2 + H_2O = H_2O_2 + BaCO_3.$$

Das im Handel vorkommende Bariumsuperoxyd wird zerrieben in verdünnter wässriger Salzsäure gelöst, bis sie fast neutralisirt ist; der darnach zu filtrirenden, abgekühlten Lösung wird dann erst wenig Barytwasser zugesetzt, um dadurch gelöstes Eisen-, Mangan-, Alumiumhydroxyd nebst Kieselsäure, die im käuflichen Bariumsuperoxyd fast stets enthalten sind, zu fällen. Abermals filtrirt wird nun die Lösung mit mehr Barytwasser gemischt, wodurch glänzendes, krystallinisches Bariumsuperhydroxyd ($BaO(OH)_2$) niederfällt. Es wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, noch feucht in kalte verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) unter Umrühren eingetragen, bis die Mischung nur noch schwach sauer reagirt; dann wird das entstandene Bariumsulfat abfiltrirt und die filtrirte wässrige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd durch Verdunsten in einem luftverdünnten Raum neben Schwefelsäure concentrirt (J. Thomson).

Farblose, durchsichtige, geruchlose, bitter schmeckende Flüssigkeit von 1·452 spec. Gew., die bei 30° nicht erstarret, auf der Haut weisse Flecken erzeugt, in Wasser und Aether löslich ist. Nur beim Aufbewahren im Dunkeln und bei einem geringen Säuregehalt ist das Wasserstoffsuperoxyd unzersetzt aufzubewahren, rein ist es nicht haltbar, zersetzt sich auch bei niedriger Temperatur langsam, bei höherer schneller, bei plötzlichem Erhitzen auf 100° oft unter Explosion in Wasser und Sauerstoff. Dagegen ist es in wässriger und ätherischer Lösung namentlich im Dunkeln haltbarer, erstere lässt sich sogar erwärmen, letztere destilliren, ohne dass sich das Wasserstoffsuperoxyd zerlegt.

In Berührung mit vielen Körpern wird es zersetzt: Fein vertheiltes Silber, Gold, Platin zerlegen es in Wasser und Sauerstoff, ohne letzteren aufzunehmen, weil die Oxyde dieser Metalle leicht zersetzbar sind; Jod führt es in Wasserstoffjodid über ($J_2 + H_2O_2 = 2\,HJ + O_2$). Es bleicht blaues Lackmuspapier langsamer als Chlor, wirkt oft oxydirend: Bleisulfid verwandelt es in Bleisulfat, in alkalischer Lösung bildet es aus Manganoxydulsulfat Mangansuperoxyd ($MnSO_4 + 2\,KOH + H_2O_2 = MnO_2 + K_2SO_4 + 2\,H_2O$); aus Chromsäure bildet es zuerst Ueberchromsäure, die jedoch bald sich in Chromoxyd und Sauerstoff zersetzt. Auf andere Körper wirkt es reducirend: Silberoxyd verwandelt es in Metall ($Ag_2O + H_2O_2 = Ag_2 + H_2O + O_2$), Ozon in Sauerstoff ($O_3 + H_2O_2 = H_2O + 2\,O_2$); während es in alkalischer Lösung Manganoxydulsalz in Mangansuperoxyd verwandelt, reducirt es in schwefelsäurehaltiger Lösung Mangansuperoxyd zu Manganoxydulsulfat ($MnO_2 + H_2SO_4 + H_2O_2 = MnSO_4 + 2\,H_2O + O_2$), verwandelt es Kaliumpermanganat in dasselbe Salz ($2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 + H_2O_2 = 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 4\,H_2O + 3\,O_2$) (Brodie). Es macht aus Kaliumjodid langsam Jod frei unter Sauerstoffentwicklung (Schöne).

Wasserstoffsuperoxyd ist selbst in sehr kleinen Mengen in Lösung dadurch nachzuweisen, dass diese nach Zusatz von etwas Kaliumchromat, Schwefelsäure und Aether sich beim Schütteln bläuet, die beim Stehen der Mischung sich obenauf sammelnde Aetherschicht tiefblau erscheint; allmälig geht jedoch diese Farbe unter Zersetzung der gebildeten Ueberchromsäure in Chromoxyd und Sauerstoff in Grün über (Barreswill). Wird in einer Wasserstoffsuperoxyd enthaltenden Lösung etwas Eisenoxydulsulfat gelöst, die Lösung mit Indigolösung blau gefärbt, so wird das Salz erst höher oxydirt, aber sofort wieder rückgebildet, dabei die Mischung entfärbt, weil das Oxydsalz das Indigblau oxydirt. Wird statt der Indigolösung Kalium- oder Cadmiumjodid zugesetzt, so macht das vorhandene Wasserstoffsuperoxyd aus den Jodiden sogleich Jod frei ($2\,KJ + H_2O_2 = 2\,KOH + J_2$), was Ozon, Chlor, Stickstoffdioxyd bei Gegenwart von Eisenoxydulsalz nicht vermögen; das frei gewordene Jod ist leicht durch Stärkekleister an der Bläuung der Mischung zu erkennen (Schönbein). Schon sehr geringe Mengen Wasserstoffsuperoxyd fällen aus Kalkwasser bei schwach alkalischer Reaction der Mischung seideglänzende Krystalle von Calciumsuperoxyd.

In der Luft wie in Lösungen ist es daran zu erkennen, dass es Thalliumoxydul zu braunem Oxyd oxydirt, hinterher ein mit diesem überzogener Papierstreifen mit Guajakharzlösung sich blau färbt (s. Ozon S. 292). Um in atmosphärischen Niederschlägen Wasserstoffsuperoxyd zu bestimmen werden sie mit Kaliumjodid und etwas Stärkekleister vermischt; aus der Intensität der langsam eintretenden Bläuung der Mischung wird auf ihren Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd geschlossen, indem man nach 6 Stunden die Farbe mit der von Probelösungen von 0·1 bis 1 mg Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumjodidkleister im Liter vergleicht (Schöne).

Wasserstoffsuperoxyd ist als Bleichmittel für Haare, Federn empfohlen, in wässriger Lösung wird es nach Zusatz von etwas Säure, wahrscheinlich Salpetersäure, zum Blondfärben der Haare angewendet. Thénard verwendete seine wässrige Lösung zur Restauration alter Oelgemälde; ist schwarzes Bleisulfid auf ihnen entstanden, so wird es in weisses Bleisulfat durch Wasserstoffsuperoxyd verwandelt, die Farben werden wieder heller.

Mit Chlor lässt sich Sauerstoff nicht direct verbinden, aber es sind drei Sauerstoffverbindungen desselben indirect dargestellt und vier einbasische Oxysäuren, von denen zwei aus den beiden ersten Sauerstoffverbindungen durch Wasserzutritt entstehen; die den beiden anderen Säuren entsprechenden Sauerstoffverbindungen sind nicht bekannt:

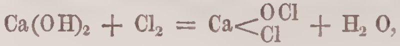
Cl_2O	Chlormonoxyd	$OH.Cl$	Unterchlorige Säure
Cl_2O_3	Chlortrioxyd	$OH.ClO$	Chlorige Säure
ClO_2	Chlordioxyd	—	
—		$OH.ClO_2$	Chlorsäure
—		$OH.ClO_3$	Ueberchlorsäure.

Keine dieser Verbindungen ist officinell, nur ein Salz der unterchlorigen Säure und der Chlorsäure.

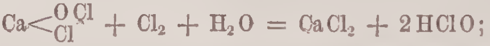
Chlormonoxyd, Unterchlorigsäureanhydrid, Cl_2O. Bildet sich bei der Einwirkung von trocknem Chlor auf gefälltes, trocknes Quecksilberoxyd, entweicht dabei gasförmig unter Zurücklassung von braunem Quecksilberoxychlorid ($2\,Cl_2 + 2\,HgO$

$= Cl_2O + Hg_2Cl_2O$). Es ist ein chlorähnlich riechendes, röthlichgelbes, wenig haltbares Gas, das sich namentlich leicht im Sonnenlicht, in höherer Temperatur sogar unter schwacher Explosion in Chlor und Sauerstoff zersetzt, durch starke Abkühlung zu einer rothgelben, bei ungefähr — 19° siedenden Flüssigkeit condensirt wird. Alkalimetalle, Schwefel, Phosphor entzünden sich im Gase oft mit Explosion, Salzsäuregas bildet mit ihm Chlor ($2HCl + Cl_2O = 2Cl_2 + H_2O$). Es ist in Wasser löslich als

Unterchlorige Säure, $HClO$, $= OH.Cl$. Sie ist nur in wässriger Lösung bekannt, entsteht direct beim Einwirken von Chlor auf in Wasser vertheiltes gefälltes Quecksilberoxyd ($2Cl_2 + HgO + H_2O = HgCl + 2HClO$), ferner bei längerem Einleiten von Chlor in Kalkmilch, einer Mischung von Calciumhydroxyd und Wasser, wobei erst Chlorkalk, dann aus diesem neben Calciumchlorid unterchlorige Säure entsteht:



$$Ca(OH)_2 + Cl_2 = Ca{<}^{OCl}_{Cl} + H_2O,$$



$$Ca{<}^{OCl}_{Cl} + Cl_2 + H_2O = CaCl_2 + 2HClO;$$

sie bildet sich auch beim Einwirken verdünnter Mineralsäuren auf Chlorkalk, wenn die Menge der ersteren so gewählt wird, dass sie das gleichzeitig entstehende Calciumchlorid nicht mit zersetzen, die sonst daraus frei werdende Salzsäure die entstehende unterchlorige Säure nicht zerlegen kann:

$$2Ca{<}^{OCl}_{Cl} + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + CaCl_2 + 2HClO.$$

Zur Gewinnung von unterchloriger Säure wird Chlorwasser mit gefälltem Quecksilberoxyd geschüttelt, bis sich nichts mehr davon auflösen will, dann die entstandene Lösung filtrirt und destillirt; oder es wird aus einem Glasrohr mit enger Oeffnung wenig 5procentige Salpetersäure in eine filtrirte wässrige Chlorkalklösung bis auf den Boden der Flasche unter öfterem Umschütteln der Mischung gegossen, die Mischung destillirt. Nur verdünnte Lösungen der Säure werden so erhalten, concentrirtere werden beim Destilliren zersetzt, ein Theil der Säure wird in Sauerstoff und Chlor, ein anderer durch Sauerstoff in Chlorsäure verwandelt.

Wässrige unterchlorige Säure ist farblos, riecht eigenthümlich, chlorähnlich, zersetzt sich im Licht langsam, im directen Sonnenlicht schneller in Chlor und eine höhere Chlorsäure; wirkt bleichend auf Pflanzenfarben, zerstörend und oxydirend wie Chlor bei Gegenwart von Wasser auf organische und viele unorganische Substanzen, und zwar ist das Bleich- resp. Oxydationsvermögen eines Moleküls der Säure ebenso gross wie das eines Moleküls Chlor, obgleich es nur halb so viel Chlor als dieses enthält:

$$2\,HClO = 2\,HCl + O_2;$$
$$2\,Cl_2 + 2\,H_2O = 4\,HCl + O_2.$$

Mit Salzsäure entwickelt die Säure auch Chlor ($HCl + HClO = H_2O + Cl_2$). Sie ist eine schwache Säure, ihre Salze, Hypochlorite, werden durch andere Säuren, selbst durch Kohlensäure leicht zersetzt.

Chlortrioxyd, Cl_2O_3, $= O(ClO)_2$. Ein Gas, das durch Reduction der Chlorsäure erhalten werden kann. Diese wird z. B. veranlasst durch salpetrige Säure; es werden 4 Th. Kaliumchlorat mit 3 Th. Arsentrioxyd gemischt mit Wasser zum Brei angerieben, zu diesem 12 Th. Salpetersäure von 1·33 spec. Gew. und 4 Th. Wasser gesetzt, das Ganze wird auf 50 bis 60° erhitzt und das sich entwickelnde Gas aufgesammelt. Hierbei wird Arsentrioxyd durch Salpetersäure zu Arsensäure oxydirt, die Salpetersäure zu salpetriger Säure reducirt, diese reducirt die Chlorsäure:

$$As_2O_3 + 2\,HNO_3 + 3\,H_2O = 2\,H_3AsO_4 + 2\,HNO_2,$$
$$2\,KClO_3 + 2\,HNO_2 = 2\,KNO_3 + H_2O + Cl_2O_3.$$

Zur Reduction kann auch Rohrzucker und Salpetersäure verwendet werden. Reichlich entwickelt sich Chlortrioxyd, wenn eine Lösung von 10 Th. Benzol in 100 Th. conc. Schwefelsäure mit 100 Th. Wasser verdünnt wird, dazu 12 Th. gepulvertes Kaliumchlorat gesetzt werden, dann das Ganze gleich auf 50° erhitzt wird. Ist ein grünlichgelbes, stechend riechendes Gas, das durch starke Abkühlung sich zu einer rothbraunen, wenig haltbaren, sich leicht unter Explosion zersetzenden Flüssigkeit condensiren lässt. Das Chlortrioxyd löst sich reichlich in Wasser, die rothgelbe Lösung enthält wahrscheinlich

Chlorige Säure, $HClO_2$, $= OH.ClO$. Ist nur in wässriger Lösung bekannt, zerfällt schon beim Erwärmen ihrer Lösung in Wasserstoffchlorid und Chlorsäure ($3\,HClO_2 = HCl + 2\,HClO_3$); sie bildet mit Basen leicht zersetzbare Salze, Chlorite, von denen die Alkalichlorite Pflanzenfarben bleichen, auch bei Gegenwart von Arsentrioxyd, wodurch sie sich von Hypochloriten unterscheiden.

Chlordioxyd, ClO_2. Entweicht gasförmig bei vorsichtigem Erwärmen einer Lösung von gepulvertem Kaliumchlorat in concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade nicht über 40°; die dabei erst frei werdende Chlorsäure zersetzt sich in Ueberchlorsäure, Wasser und Chlordioxyd ($3\,HClO_3 = HClO_4 + H_2O + 2\,ClO_2$). Dunkelbraunes, chlorähnlich riechendes Gas, das leicht von selbst heftig explodirt, durch Abkühlung zu einer bei 9° siedenden dunkelrothen Flüssigkeit zu verdichten ist, die bei — 79° zu einer rothen Masse erstarrt. Es wirkt sehr oxydirend, Phosphor, Zucker entzünden sich darin. In kaltem Wasser löst es sich; die Lösung scheidet bei niedriger Temperatur ein krystallinisches Hydrat aus, giebt aber mit Basen keine besondere Salze, sondern gleichzeitig Chlorate und Chlorite, z. B. mit Kaliumhydroxyd:

$$2\,ClO_2 + 2\,KOH = KClO_3 + KClO_2 + H_2O.$$

Chlorsäure, $HClO_3$, $= OH.ClO_2$. Ist nur in wässriger Lösung bekannt, bildet sich bei freiwilliger Zersetzung wässriger Lösungen der sauerstoffärmeren Chlorsäuren im Licht, und wird durch Zersetzung eines ihrer Salze mit einer äquivalenten Menge solcher Säure gewonnen, die mit dem Metall des Salzes ein unlösliches Salz bildet, während die frei werdende Chlorsäure sich in dem zugesetzten Wasser löst. Ein solches Salz ist Bariumchlorat (s. unten), dessen wässrige Lösung ganz genau mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wird; die vom Bariumsulfat abgegossene klare Lösung wird bei mässiger Temperatur verdampft, jedoch nicht über 1·28 spec. Gew. concentrirt, weil sonst die Chlorsäure sich in Ueberchlorsäure, Chlor und Sauerstoff zersetzt:

$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2\,HClO_3.$$

Auch durch Zersetzung von Kaliumchlorat mit wässriger Wasserstoffsilicofluoridsäure wird wässrige, vom unlöslichen Bariumsilicofluorid zu trennende Chlorsäure gewonnen:

$$2\,KClO_3 + H_2SiFl_6 = K_2SiFl_6 + 2\,HClO_3.$$

Die concentrirteste wässrige Chlorsäure, welche von 1·28 spec. Gewicht dargestellt werden konnte, ist farb- und geruchlos, bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständig, wird bei 100° unter Explosion zersetzt, wirkt stark oxydirend, entzündet Phosphor, Papier und andere Stoffe. Sie ist eine einbasische Säure; ihre Salze, Chlorate, entstehen neben Chloriden beim Einwirken von Chlor auf erhitzte Lösungen der Hydroxyde mehrerer Metalle,

z. B. auf erwärmte Natronlauge ($6\,NaOH + 3\,Cl_2 = NaClO_3 + 5\,NaCl + 3\,H_2O$), oder erhitzte Bariumhydroxydlösung (Barytwasser): $6\,Ba(OH)_2 + 6\,Cl_2 = Ba(ClO_3)_2 + 5\,BaCl_2 + 6\,H_2O$. Die hierbei entstandenen Chlorate lassen sich von den Chloriden wegen ihrer schwereren Löslichkeit in Wasser trennen, sie krystallisiren nach dem Verdampfen der Lösung zuerst aus, während die Chloride gelöst bleiben. Chlorate entstehen auch beim Erhitzen der Lösungen von Hypochloriten, z. B. von Natriumhypochlorit ($3\,NaClO = NaClO_3 + 2\,NaCl$). Sie werden beim Erhitzen zersetzt, entwickeln mit Salzsäure gemischt beim Erwärmen Chlor (S. 204), geben an oxydirbare Stoffe Sauerstoff ab, oft wenn sie damit gemengt sind schon beim Druck, oder Schlag, oder Reiben unter Explosion. Chloratlösungen werden durch Silbernitrat nicht gefällt, wohl aber, nachdem aus zugesetztem Zink und Schwefelsäure nascirender Wasserstoff entwickelt ist und dieser daraus Metallchloride gebildet hat.

Ueberchlorsäure, Perchlorsäure, $HClO_4, = OH.ClO_3$. Entsteht aus Chlorsäure unter dem Einfluss von Licht und Wärme, ist durch Destillation ihres Kaliumsalzes mit Schwefelsäure zu erhalten. Wird Kaliumchlorat vorsichtig erhitzt, so entstehen neben Sauerstoff Kaliumchlorid und Kaliumperchlorat, von denen letzteres am schwersten in Wasser löslich ist, also beim Ausziehen des Gemenges mit nicht zu vielem Wasser zurückbleibt. Wird dieses nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser mit 4 Th. Schwefelsäure übergossen destillirt, so geht bei 110° wasserfreie Ueberchlorsäure über; der Inhalt der Retorte erstarrt allmälig zu Ueberchlorsäurehydrat, $HClO_4, H_2O$, weil die Säure zum Theil in Chlorsauerstoffverbindungen und Wasser zerfällt; bei steigender Temperatur aber zerlegt sich dasselbe in überdestillirende Ueberchlorsäure, während eine wässrige Säure hinterbleibt, die erst bei 203° siedet.

Ueberchlorsäure ist eine farblose, ätzende Flüssigkeit von 1·782 spec. Gew., die bei — 35° noch nicht erstarrt, sehr leicht Wasser absorbirt, sich unter Zischen und Wärmeentwicklung mit Wasser mischt, Lackmus röthet, ohne es zu bleichen, sich allmälig selbst im Dunkeln zersetzt, beim Erhitzen, namentlich in Berührung mit Papier, Holzkohle, heftig explodirt. Sie bildet in Wasser lösliche, oft zerfliessliche Salze, Perchlorate, die zu ihrer Zersetzung einer höheren Temperatur als Chlorate bedürfen und von diesen auch noch dadurch sich unterscheiden, dass sie mit Salzsäure kein Chlor, mit concentrirter Schwefelsäure kein explosives Chlordioxydgas geben.

Mit Brom ist Sauerstoff bisher nicht verbunden, aber es sind zwei Oxysäuren des Broms bekannt, die jedoch nicht officinell sind:

$OH.Br$	Unterbromige Säure
$OH.BrO_2$	Bromsäure.

Unterbromige Säure, $HBrO, = OH.Br$. Nur in wässriger Lösung bekannt, löst sich beim Schütteln von gefälltem Quecksilberoxyd mit Bromwasser unter Abscheidung von Quecksilberbromid (s. unterchlorige Säure). Gelbe Flüssigkeit, bleicht organische Stoffe, wirkt oxydirend, wird beim Erhitzen zersetzt; ihre Salze, Hypobromite, entstehen analog den Hypochloriten beim Einwirken von Brom auf gewisse Metalloxyde.

Bromsäure, $HBrO_3, = OH.BrO_2$. Bildet sich beim Einleiten von Chlor in eine wässrige Bromlösung neben Salzsäure ($5\,Cl_2 + Br_2 + 6\,H_2O = 2\,HBrO_3 + 10\,HCl$), beim Zersetzen von Silberbromat (s. unten) mit wässrigem Brom, wobei die Säure sich löst, Silberbromid ausgeschieden wird:

$$5\,AgBrO_3 + 3\,Br_2 + 3\,H_2O = 6\,HBrO_3 + 5\,AgBr;$$

auch durch Zersetzung von Bariumbromat mit Schwefelsäure ist sie zu erhalten.

Farblose, sauer schmeckende und reagirende Flüssigkeit, die Lackmus erst röthet, dann bleicht, bei 100° sich in Sauerstoff, Brom und Wasser zersetzt. Durch Wasserstoffsulfid, Wasserstoffbromid, Schwefeldioxyd wird aus ihr Brom ausgeschieden:

$$2\,HBrO_3 + 5\,H_2S = Br_2 + 6\,H_2O + 5\,S.$$
$$HBrO_3 + 5\,HBr = 3\,Br_2 + 3\,H_2O.$$
$$2\,HBrO_3 + 5\,SO_2 + 4\,H_2O = Br_2 + 5\,H_2SO_4.$$

Bromsäure ist einbasisch; ihre Salze, Bromate, sind meistens in Wasser schwer löslich, zersetzen sich beim Erhitzen in Sauerstoff und Bromid. Alkalibromate entstehen neben Bromiden beim Lösen von Brom in Kali- oder Natronlösung ($3\,Br_2 + 6\,NaOH = NaBrO_3 + 5\,NaBr + 3\,H_2O$), die schwerere Löslichkeit des Bromates gestattet seine Trennung vom leichter löslichen Bromid; wird solche Natriumbromatlösung mit Silbernitrat gemischt, so scheidet sich schwer lösliches Silberbromat aus.

Mit Jod verbunden kommt Sauerstoff in einem Oxyd vor, das mit Wasser eine Oxysäure bildet, ausserdem ist eine zweite Oxysäure bekannt:

J_2O_5 Jodpentoxyd	$OH.JO_2$ Jodsäure
—	$(OH)_5JO$ Ueberjodsäure.

Es sollen sich jedoch nach Ozier unter den Oxydationsproducten des Jods durch Ozon neben Jodsäure und Ueberjodsäure auch jodige Säure und Unterjodsäure finden (S. 290). Keine dieser Sauerstoff- oder Hydroxylverbindungen ist officinell.

Jodpentoxyd, Jodsäureanhydrid, J_2O_5, $= O(JO_2)_2$. Entsteht neben Wasser beim Erhitzen von Jodsäure auf 180 bis 200°. Weisses Pulver, das bei 300° in Jod und Sauerstoff zerfällt, in Wasser unter Wärmeentwicklung sich löst zu

Jodsäure, HJO_3, $= OH.JO_2$. Bildet sich beim Einleiten von Chlor auf in Wasser vertheiltes gepulvertes Jod ($J_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2HJO_3 + 10HCl$), beim Zersetzen von Bariumjodat (s. unten) mit Schwefelsäure ($Ba[JO_3]_2 + H_2SO_4 = 2HJO_3 + BaSO_4$), wobei 9 Th. desselben mit einem Gemisch von 2 Th. Schwefelsäure und 8 Th. Wasser eine halbe Stunde gekocht werden, die Lösung filtrirt, das Filtrat zur Krystallisation verdunstet wird (Kämmerer). Am einfachsten ist sie durch Oxydation des Jods mittelst Salpetersäure zu erhalten:

$$3J_2 + 10HNO_3 = 6HJO_3 + 2H_2O + 10NO.$$

Da die entstehende Jodsäure leicht das zu oxydirende Jod einhüllt, die Salpetersäure dann nicht recht darauf einwirken kann, so darf man zur Zeit nicht mehr als etwa 10 g Jod mit seinem doppelten Gewicht Salpetersäure von 1·5 spec. Gew. in einem mit Glasstöpsel nur unvollständig verschlossenen Glaskolben erhitzen; sobald die Säure nicht mehr einwirkt wird die Lösung abgegossen, durch neue Salpetersäure ersetzt, und so lange damit fortgefahren, bis alles Jod gelöst, oder in feste Jodsäure umgewandelt worden ist. Die Gesammtlösung wird abgedampft, der Rückstand nebst der schon erhaltenen Jodsäure im Luftstrome auf 170 bis 200° erhitzt, um alle Salpetersäure zu verjagen, das zurückbleibende Jodpentoxyd aber in heissem Wasser gelöst und die Lösung zur Krystallisation verdunstet.

Jodsäure krystallisirt in festen, weissen, rhombischen Säulen, hat 4·63 spec. Gew., entzündet in Berührung mit Schwefel, Phosphor, organichen Stoffen diese unter Verpuffung. Ihre wässrige Lösung röthet erst Lackmus, bleicht es später; Wasserstoffsulfid, Wasserstoffjodid, Schwefeldioxyd scheiden daraus Jod aus, die Processe sind denjenigen ähnlich, welche beim Zersetzen der Bromsäure S. 348 angegeben sind. Sie ist eine einbasische Säure, ihre Salze, Jodate, entstehen beim Lösen von Jod in wässrigen Lösungen gewisser Metallhydroxyde neben Jodiden, z. B. beim Lösen von Jod in Kalilauge entstehen Kaliumjodat und Kaliumjodid ($3\,J_2 + 6\,KOH = KJO_3 + 5\,KJ + 3\,H_2O$); das oben erwähnte Bariumjodat ist nach Kämmerer folgendermassen zu gewinnen: Jod wird in Barytwasser gelöst, das ausscheidende Bariumjodat abfiltrirt, in das Filtrat Chlor geleitet, wobei das gelöste Bariumjodid in Bariumchlorid, das frei werdende Jod sogleich wieder unter Wasserzersetzung in Jodsäure verwandelt wird. Letztere zersetzt nun wieder das gebildete Bariumchlorid, verwandelt es in sich ausscheidendes Bariumjodat, das abfiltrirt und mit dem erst erhaltenen vereinigt wird:

$$\begin{aligned}
6\,J_2 + 6\,Ba(OH)_2 &= Ba(JO_3)_2 + 5\,BaJ_2 + 6\,H_2O,\\
BaJ_2 + Cl_2 &= BaCl_2 + J_2,\\
J_2 + 5\,Cl_2 + 6\,H_2O &= 2\,HJO_3 + 10\,HCl,\\
2\,HJO_3 + BaCl_2 &= Ba(JO_3)_2 + 2\,HCl.
\end{aligned}$$

Jodate sind meistens schwer löslich oder unlöslich in Wasser, zersetzen sich beim Erhitzen entweder in Sauerstoff und Jodid ($KJO_3 = KJ + O_3$), oder in Jod, Sauerstoff und Metalloxyd ($Ba[JO_3]_2 = J_2 + O_5 + BaO$), oder in Jod, Sauerstoff und Metall ($AgJO_3 = J + O_3 + Ag$). Ihre salzsaure Lösung wird nach Zusatz von etwas Stärkmehlkleister durch wenig Schwefeldioxyd blau gefärbt, denn das frei werdende Jod bildet Jodstärkmehl, z. B.

$$2\,KJO_3 + 5\,SO_2 + 4\,H_2O = 2\,KHSO_4 + 3\,H_2SO_4 + J_2.$$

Es sind auch saure Jodate bekannt, Verbindungen der Jodate mit Jodsäure, z. B. saures Kaliumjodat KJO_3, HJO_3, zweifach saures Kaliumjodat KJO_3, $2\,HJO_3$.

Ueberjodsäure, Perjodsäure, H_5JO_6, ist von Magnus und Ammermüller entdeckt, von Rammelsberg untersucht. Die normale Ueberjodsäure, $OH.JO_3$, ist unbekannt; die bekannte Säure ist nach Basarow nach der Formel $(OH)_5JO$, $= (OH)_2JO(OH)_3$ zusammengesetzt anzusehen, nach J. Thomson aber nach der verdoppelten Formel $(OH)_4J_2O_5$, $3\,H_2O$, da, wenn 4 Wasserstoffatome in ihr durch Metallatome ersetzt, also Perjodate entstanden sind, die übrigen Wasserstoffatome in höherer Temperatur als Wasser austreten. Sie bildet sich beim Einwirken von Jod auf wässrige Ueberchlorsäure neben Chlor ($J_2 + 2\,HClO_4 + 4\,H_2O = 2\,H_5JO_6 + Cl_2$), beim Zersetzen von Silbermetaperjodat mit heissem Wasser, wobei unlösliches Silberperjodat und eine Lösung der Säure gewonnen werden ($2\,AgJO_4 + 4\,H_2O = Ag_2H_3JO_6 + H_5JO_6$); wird die Lösung verdampft, so krystallisirt die Ueberjodsäure in farblosen, durchsichtigen Krystallen, die an der Luft leicht feucht werden, bei 133° schmelzen, in höherer Temperatur sich in Wasser, Sauerstoff und Jodpentoxyd zersetzen. Sie wirkt oxydirend wie Jodsäure, ihre wässrige Lösung reagirt stark sauer.

Ueberjodsäure ist nach Basarow eine zweibasische Säure, da in ihren neutralen Salzen zwei Wasserstoffatome der Säure durch äquivalente Metallatome ersetzt sind z. B. im Natriumperjodat $(NaO)_2H_3JO_4$; sie bildet aber auch basische Salze, in denen aller Wasserstoff durch Metall ersetzt ist, wie z. B. im Silberperjodat $(AgO)_5JO$; saure Salze aber bildet sie nicht, denn bei den Bedingungen ihrer Entstehung scheidet die Säure Wasser aus, unter bedeutender Wärmeabsorption entstehen Salze der Metaüberjodsäure $HO.JO_3$, die noch nicht dargestellt ist, zur Ueberjodsäure H_5JO_6 in dem Verhältniss wie Metaphosphorsäure zu Phosphorsäure steht (s. diese). Dagegen ist nach Thomson die Ueberjodsäure vierbasisch, da in ihren neutralen Salzen vier Wasserstoffatome der Säure durch äquivalente Metallatome ersetzt sind, z. B. im Silbersalz $(AgO)_4J_2O_5, 3\,H_2O$; in den basischen Salzen sind auch die übrigen Wasserstoffatome zum Theil oder ganz durch Metallatome ersetzt, z. B.

im Bleisalz . . $Pb_3J_2O_{10}, 2\,H_2O$,
„ Zinksalz . . $Zn_4J_2O_{11}, H_2O$,
„ Bariumsalz $Ba_5J_2O_{12}$;

saure Salze entstehen beim Einwirken freier Säure auf neutrale Salze bei bedeutender Wärmeabsorption, aber unter Wasseraustritt, z. B. das Natriumsalz (s. oben):

$$Na_2H_3JO_6 + H_5JO_6 = Na_2J_2O_8 + 4\,H_2O.$$

Ueberjodsaure Salze, Perjodate, bilden sich aus Jodaten, z. B. beim Einwirken von Chlor auf ein Gemisch von Natriumjodat und Natronlauge ($Cl_2 + NaJO_3 + 3\,NaOH = Na_2H_3JO_6 + 2\,NaCl$). Meistens sind die Perjodate schwer in Wasser löslich; ihre mit Salpetersäure angesäuerten Lösungen geben mit Silbernitrat vermischt ein ausfallendes basisches Silberperjodat, Ag_5JO_6, dessen Lösung in Salpetersäure nach dem Verdunsten rothgelbe Krystalle von Silbermetaperjodat, $AgJO_4$, giebt.

Schwefel. Sulfur.

§. 32.

Schwefel ist seit den ältesten Zeiten bekannt. Mit den Namen *sulfur* verbanden die Alchemisten den Begriff des Brennbaren, Schwefel galt ihnen als Träger der Verbrennlichkeit; er sollte mit *mercurius* verbunden in den Metallen vorkommen, je nach seiner Menge, Reinheit, innigen Mischung mit Quecksilber die Verschiedenheit der Metalle, ihre Farbe, Verbrennlichkeit im Feuer und Zersetzbarkeit bedingen. Nach Basilius Valentinus waren Schwefel, Quecksilber und Salz die Grundbestandtheile aller Körper, jedoch er unterschied sie besonders von den darstellbaren Körpern gleichen Namens. In der phlogistischen Zeit (S. 275) hielt man Schwefel für die Verbindung einer Säure mit Phlogiston, erst Lavoisier erkannte und bezeichnete ihn als Element.

Schwefel ist in der Natur sehr verbreitet, kommt frei und verbunden vor. In grössester Menge findet er sich in Italien; hier kommt er in Lagern verschiedener Mächtigkeit vor, die in der Nähe erloschener Vulkane liegen, entweder als Solfataren zu Tage treten, mit Schwefel durchzogene Erdschichten bilden, oder als Solfaren in der Tiefe liegen, aus mit Schwefel durchsetzten sedimentairen Gesteinen bestehen. Solche Lager finden sich in der Romagna in den Provinzen Viterbo, Volterra, vorzüglich aber auf Sicilien; hier liegt Schwefel krystallisirt und massig zwischen blättrigem Gyps, bituminösem Schiefer und derbem Kalkstein in der Tertiärformation in den Provinzen Girgenti, Caltanisetta, Catania. Er wird hüttenmännisch gewonnen; die Schwefelgruben Siciliens lieferten von 1868 bis 1871 etwa 3·5 Mill. Centner Schwefel, sie liefern jetzt nach Parodi jährlich etwa 2 Mill. Centner, könnten bei rationellem Betrieb etwa 3 bis 4 Mill. Centner liefern. Auch an anderen Orten sind Schwefellager aufgefunden, deren Bildung nach noch heute zu machenden Beobachtungen zu urtheilen wie die der italienischen dadurch erfolgt ist, dass entweder in vulkanischen Gasen enthaltenes Schwefeldioxyd und Wasserstoffsulfid sich mit einander in Wasser und Schwefel zersetzten, oder aus gewissen schwefelreichen Metallsulfiden durch Hitze Schwefeldampf ausgetrieben wurde, der sich in den oberen Erdschichten verdichtete. Schwefellager bis zu 4 m Mächtigkeit finden sich im Gyps, umgeben von Kalk und Mergel, in Daghestan, Kaukasien; zu Kalamacki am Isthmus von Korinth, bei Krisnock auf Island lagert Schwefel, ein Lager von etwa 20000 Tonnen ist am Boraxsee in Californien aufgefunden.

Auch Schwefelverbindungen sind nicht selten. Mit Metallen zu Sulfiden verbunden, welche als Mineralien Glanze, Kiese, Blenden heissen, findet sich Schwefel im Bleiglanz, PbS, Schwefelkies, FeS_2, Kupferkies, $FeCuS_2$, Grauspiessglanzerz, Sb_2S_3, Auripigment, As_2S_3, Realgar, As_2S_2, Zinnober, HgS, in der Zinkblende, ZnS. Als Sulfat erscheint er im Gyps, $CaSO_4, 2H_2O$, Schwerspath, $BaSO_4$, Kieserit, $MgSO_4, H_2O$, Bittersalz, $MgSO_4, 7H_2O$. Seine Verbindung mit Wasserstoff, Wasserstoffsulfid oder Schwefelwasserstoffgas, kommt in vulkanischen Gasen häufig vor, entsteigt mit Wasserdämpfen der Erde in den Fumarolen Mittelitaliens (s. Borsäure), ist in vielen Schwefelwässern gelöst, z. B. in denen von Aachen, Eilsen, Nenndorf, Warmbrunn, der Lenk in der Schweiz, Bagnères und Barrèges in den Pyrenäen, aus denen sich fortwährend durch Zersetzung des Wasserstoffsulfids unter dem Einfluss der Atmosphäre Schwefel als Schlamm oder fester Ueberzug in der Umgebung abscheidet.

Jedoch nicht nur im Mineralreich, auch im Pflanzen- und Thierreich kommen Schwefelverbindungen vor. Schwefel ist ein Bestandtheil gewisser Pflanzen, ist namentlich im flüchtigen Oele des Senfs, Knoblauchs, der Asa foetida, in den Proteïnstoffen des Pflanzen- und Thierreichs, also im Pflanzen- und Thiereiweiss, im Caseïn, Fibrin, mithin im Blut, Fleisch enthalten, findet sich in Haaren, Wolle, in der Galle. Er soll nach spektroskopischen Untersuchungen von Young auch auf der Sonne sein.

Bei dem Reichthum Italiens, namentlich Siciliens, an schwefelhaltigem Gestein ist es natürlich, dass dort die grösseste Menge des im Handel vorkommenden Schwefels gewonnen wird. Vorzugsweise wird er durch Ausschmelzen und Aussaigern der Erze bei Luftabschluss erhalten. Zunächst werden in den Gruben die Schwefelerze mit schweren Hämmern aus den Gängen der Lager ausgespalten, zerschlagen, aus den Gruben meistens durch Menschenkraft, neuerdings mittelst Maschinen herausgeschafft. Sind die geförderten Erze sehr schwefelreich, so lohnt es sich, einen Theil ihres Schwefels durch Ausschmelzen in gusseisernen Kesseln von etwa 2 cbm Rauminhalt zu gewinnen. Sie werden zerkleinert, nicht viel über den Schmelzpunkt des Schwefels erhitzt, neue Erze werden zeitweilig nachgeschüttet, gehaltlose Gesteinsmassen herausgefischt, bis der Kessel gefüllt ist; dann bleibt er bei derselben Temperatur einige Zeit ruhig stehen, und ist der Schwefel geklärt, so wird er mit einem eisernen Löffel ausgeschöpft in eiserne Formen gebracht, in denen er erstarret. Die im Kessel bleibenden Rückstände, sowie die ausgefischten Gesteinsmassen, enthalten stets noch Schwefel, werden daher in der Regel hinterher wie schwefelarme Erze zur Schwefelgewinnung benutzt.

Die meisten Schwefelerze Siciliens enthalten 20 bis 40 Proc. Schwefel, durchschnittlich werden ihnen 10 bis 25 Proc. durch Aussaigern entzogen und zwar unter Verwendung eines Theils ihres Schwefels selbst als Brennmaterial. Früher wurden die Erze in Erdlöchern von 2·5 m Durchmesser und etwa 4 dm Höhe zu Haufen aufgeschichtet, diese Calcarelli Abends entzündet; am folgenden Morgen liess sich der im äusseren Ringe der Vertiefung angesammelte flüssige Schwefel ausschöpfen, er wurde in Formen gebracht und der Process am folgenden Tage und so lange wiederholt, bis der Haufen ausgebrannt war. Dabei verbrannte aber viel Schwefel zu schwefliger Säure, welche die Umgebung sehr belästigte. Um das zu beschränken hat man nun schon seit 25 Jahren diese Calcarelli bedeutend erweitert, zu Calcaroni umgewandelt; sie sind grosse, runde Gruben mit halbkreisförmigem Querschnitt von 10 m Durchschnitt und 2·5 m Tiefe, innen mit Gyps ausgekleidet, und auf geneigtem Terrain angelegt, damit eine über ihrem Grunde befindliche seitliche Oeffnung von 1·2 m Höhe zu Tage treten kann. Auf den Boden solcher Calcaroni kommen erst gepulverte ausgeschmolzene Erze, darauf grosse Stücke Schwefelerz, die untere Oeffnung wird von innen gewölbeartig durch grosse Stücke Erz geschlossen; dann wird die ganze Grube mit Schwefelerz gefüllt, wobei die grossen Stücke nach innen, die kleinen nach aussen kommen und für einige Kanäle Raum gelassen wird; endlich wird darauf ein Haufen geschichtet, der die Form eines abgestumpften Kegels bekommt, aussen erst mit einer Lage feinsten Erzpulvers, dann mit einer Schicht ausgebrannter Erze bedeckt ist. Nun wird der Haufen mittelst in die Kanäle gesteckter, mit Schwefel getränkter Strohbündel angezündet, nachdem noch die Oeffnung nach aussen durch eine mit kleinen Löchern versehene Gypsmauer verschlossen ist, deren Löcher während des Brandes mit Thon verstopft sind. Nach etwa einer Stunde werden die Kanäle des Haufens verschlossen; dieser bleibt 8 bis 9 Tage stehen, bis sich durch seine Bedeckung Dämpfe drängen, in den Kanälen Schwefel zu sublimiren beginnt. Dann wird ein Loch in der inzwischen glühend gewordenen Gypswand vor der Oeffnung geöffnet, zeigt sich viel geschmolzener Schwefel im unteren Theile des Haufens, so wird er nach dem Durchstossen des unteren Theils der Gypswand in befeuchtete Holzformen von abgestumpfter Pyramidenform abgelassen. Innerhalb 24 Stunden wird nun der geschmolzene Schwefel mehrere Male abgelassen, bis die Erze vollständig ausgeschmolzen sind. Der erkaltete Schwefel kommt in Broden von 50 bis 60 Kg direct in den Handel.

In Deutschland, Frankreich und Schweden wird Schwefel aus Schwefelkiesen gewonnen; sie werden bei Luftabschluss erhitzt, wobei jedoch nur ein Theil ihres Schwefels überdestillirt, ein anderer mit Eisen verbunden zurückbleibt. Die Apparate und Oefen, welche dazu verwendet werden, sind verschieden, je nachdem die Schwefelgewinnung Haupt- oder Nebensache ist. In Deutschland bringt man die gröblich zerkleinerten Kiese in wenig conisch zugehende thönerne, oder eiserne Röhren, die reihenweis neben- und übereinander etwas geneigt in einem gemeinschaftlichen Treibofen liegen, am weiteren Ende mit Deckel zum Chargiren versehen sind, am engeren durch angesetzte Röhrenstücke mit Wasser enthaltenden Gefässen, oder mit einem gemeinschaftlichen, Wasser enthaltenden Condensator verbunden sind. Sie werden sämmtlich durch ein Feuer erhitzt, der dabei überdestillirende Schwefel tropft ins Wasser der Vorlage, kühlt hier sogleich ab und erstarrt. Nach beendeter Destillation werden die in den Röhren befindlichen Schwefelabbrände aus der Chargiröffnung herausgeholt, durch neue Kiese ersetzt, die Destillation wird sogleich fortgesetzt; die Abbrände aber werden in Haufen gesammelt, nachdem sie nach längerem Liegen an der Luft verwittert sind mit Wasser ausgelaugt und die geklärten Laugen zur Vitriol- und Alaunfabrikation benutzt. Nach diesem Verfahren wird etwa $\frac{1}{3}$ des Schwefels der Kiese gewonnen ($3 Fe S_2 = Fe_3 S_4 + S_2$). In Frankreich werden meistens den Kalköfen ähnliche Schachtöfen verwendet, die seitlich einen gemauerten, anfangs geneigten, später horizontal fortgehenden hölzernen Condensationskanal haben. Die zerkleinerten Kiese werden von oben durch einen zu verschliessenden Rumpf auf eine am Boden des Ofens liegende Brennmaterialschicht geschüttet, diese wird nach Verschluss des Rumpfes entzündet, dabei der Luftzug geregelt. Allerdings verbrennt hierbei ein Theil des Schwefels der in Brand gerathenen Kiese auch bei beschränktem Luftzutritt, ein anderer aber gelangt durch die dadurch erzeugte Hitze dampfförmig in den Condensationskanal und verdichtet sich hier. Ab und zu werden die ausgebrannten Kiese unten aus dem Ofen entfernt, neue oben nachgeschüttet, so dass die Operation nicht unterbrochen wird. Nach diesem Verfahren wird fast $\frac{1}{2}$ des Schwefels der Kiese erhalten ($2\,FeS_2 = 2\,FS + S_2$).

Durch Rösten von schwefel- und kupferkieshaltigen Erzen wird auf dem Harz Schwefel als Nebenproduct gewonnen. Die zerkleinerten Erze werden in Haufen von etwa 2 m Höhe und 5 bis 16 m Durchmesser auf eine Schicht Brennmaterial in der Weise gelegt, dass unten grössere, oben kleinere Stücke kommen; es wird für Luftzug innerhalb des Haufens gesorgt, dieser auf seiner horizontal liegenden Decke mit mehreren trichterförmigen Vertiefungen versehen und dann an der Sohle entzündet. Die Verbrennung erfolgt zum Theil auf Kosten des Schwefels, die sich entwickelnden Gase steigen in die obere Schicht des Haufens, entweichen theilweis durch seine Decke; ein Theil des Schwefeldampfes aber verdichtet sich, und in den oben angebrachten trichterförmigen Vertiefungen sammelt sich flüssiger Schwefel, der ab und zu mit eisernen Löffeln heraus geschöpft wird. Zuweilen setzen sich in den Höhlungen der Rösthaufendecke Krystalle von Schwefel ab, der Jungfernschwefel genannt wird.

Nicht wenig Schwefel wird gegenwärtig aus Abfällen der Sodafabrikation gewonnen, die hauptsächlich aus Calciumsulfid bestehen, nebenbei Kalk, Calciumcarbonat und etwas Natriumsulfid enthalten. Sie werden längere Zeit der Luft ausgesetzt, auch wird Luft in sie hinein geblasen, damit ihr Calciumsulfid durch atmosphärischen Sauerstoff theilweis in Calciumthiosulfat verwandelt wird; darauf werden sie mit Wasser ausgelaugt, die Lauge aber wird in geschlossenen Apparaten mit überschüssiger Salzsäure gemischt, wobei sich Schwefel abscheidet, Calciumchlorid gelöst bleibt:

$$2\,CaS + CaS_2O_3 + 6\,HCl = 2\,S_2 + 3\,CaCl_2 + 3\,H_2O.$$

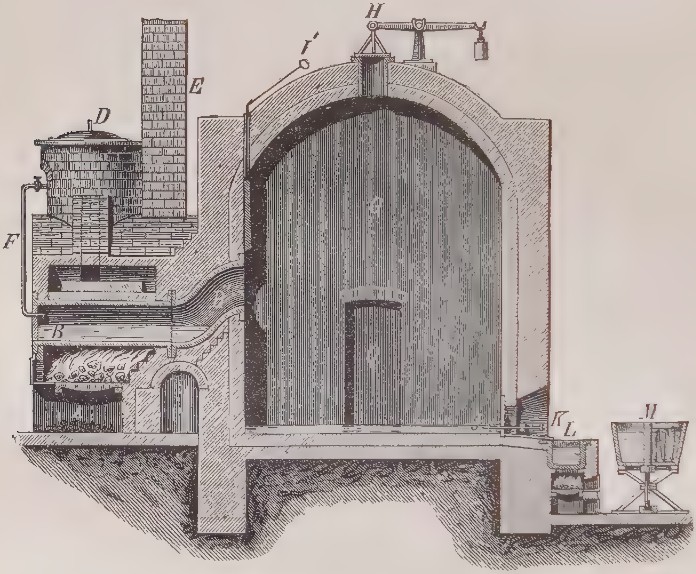
Der abgeschiedene Schwefel wird dann mit Wasser gewaschen und in eisernen Kesseln mittelst gespannter Wasserdämpfe unter Wasser geschmolzen, wobei Unreinigkeiten, namentlich etwas Gyps, im Wasser suspendirt bleiben (Schaffner).

Als Nebenproduct wird Schwefel auch bei der Leuchtgasfabrikation gewonnen. Um das im rohen Gas stets vorkommende Wasserstoffsulfid zu entfernen wird es über Eisenoxyd geleitet; letzteres wird in Eisensulfür verwandelt, und wird dieses hinterher befeuchtet der Luft ausgesetzt, so oxydirt es sich wieder zu Eisenhydroxyd unter Abscheidung von Schwefel ($2 FeS + 3 O + H_2O = FeO_2(OH)_2 + S_2$). Wird es mehrere Male zur Gasreinigung verwendet, so ist es bei dieser abwechselnden Schwefelung und Oxydation immer reicher an Schwefel geworden, durch Destillation wird derselbe erhalten.

Sicilianischer Schwefel kommt meistens in Broden und Kuchen in den Handel; ist er aber wie der aus Kiesen gewonnene Schwefel vorher gereinigt, so erscheint er in der Regel in Stangen, oder als Pulver, seltener in unregelmässigen Stücken oder Kugeln. Die Reinigung geschieht öfter durch Destillation, als durch Umschmelzen (Läutern): man bedient sich dazu eiserner Retorten und gemauerter Condensationsräume, in denen je nach ihrer Temperatur der eintretende Schwefeldampf sich entweder zu Pulver verdichtet, Schwefelblumen, oder als Flüssigkeit am Boden ansammelt, die von hier abgelassen in Stangenformen geleitet wird und erstarrt den Stangenschwefel giebt. Einen von Lamy erbaueten Apparat, der zur Reinigung des Schwefels in den bedeutenden Schwefelraffinerien bei Marseille gebraucht wird, zeigt Fig. 120 im Querschnitt. Ueber dem Feuerraum *A* liegt horizontal eine Retorte, ein eiserner Cylinder *B* von 1·5 m Länge und 0·5 m Durchmesser, dessen aufwärts gebogener weiter Hals *B''* in einen mit Backsteinen, feinem Sand und Mörtel aufgemauerten Condensationsraum *G* von 7 m Länge, 5 m Tiefe und 2·3 m Höhe mündet; ein Schieber *I* dient zum willkührlichen Schliessen und Oeffnen des Retortenhalses. Die Flamme geht vom Heerde erst um die Retorte, dann durch Züge zu einem darüber eingemauerten Kessel *D*, in welchem der Rohschwefel geschmolzen wird, dann in den Schornstein *E*. Gewöhnlich sind zwei solcher Retorten gegenüberliegend für je eine Condensationskammer vorhanden. In dieser ist eine innen mit Blei überzogene, aussen von leichtem Mauerwerk bestehende Thür *Q* angebracht, oben ist sie mit einer Blechkappe *H* versehen, die durch Gegengewicht im Gleichgewicht erhalten wird und dazu dient, der in der Kammer befindlichen Luft einen Ausweg zu gestatten, welche durch Erwärmung bei der Schwefeldestillation sich ausdehnt und durch

Schwefeldampf verdrängt wird. Unten seitwärts ist in der Kammer ein Ausschnitt durch eine Eisenplatte geschlossen, durch die ein Loch von 1 cm Durchmesser geht; in diesem steckt eine etwas conische Eisenstange *JK*, um es nach Belieben mehr oder weniger öffnen zu können; vor dieser Oeffnung liegt eine Eisenplatte, die bis an den daneben über einem Heerd stehenden Kessel *L* reicht. Neben diesem befindet sich dann noch ein in 6 bis 8 Fächer getheilter Drehkübel *M* und ein Rahmen zum Einstellen der Formen.

Fig. 120.



Zur Gewinnung von Stangenschwefel wird zunächst eine der mit etwa 300 Kg Rohschwefel gefüllten Retorte geheizt, der sich entwickelnde Schwefeldampf in die Condensationskammer geleitet und erst nachdem die Destillation halb vollendet ist die zweite geheizt. Die Destillation aus jeder Retorte dauert acht Stunden, alle vier Stunden wird daher eine derselben entleert und gleich wieder mit bereits im Kessel *D* geschmolzenem Rohschwefel mittelst der Röhre *F* gefüllt. So wird die Destillation ununterbrochen fortgesetzt, dabei aber endlich die Condensationskammer so weit erwärmt, dass der überdestillirte Schwefel schmilzt und sich flüssig am Boden ansammelt. Er wird bei 12 bis 18 cm

Höhe durch die Oeffnung *K* in den Kessel *L* in dem Maasse abgelassen, dass ein Arbeiter ihn bequem mit einem Löffel in hölzerne, etwas conische Formen giessen kann; diese werden dann gleich in den Drehkübel gestellt, abgekühlt von den darin erstarrten Schwefelstangen entleert und von Neuem verwendet.

Zur Gewinnung von Schwefelblumen wird der gleiche Apparat verwendet, aber dafür gesorgt, dass die Condensationskammer nicht die Schmelztemperatur des Schwefels erreicht, die eintretenden Schwefeldämpfe sich als Pulver verdichten müssen. Das erzielt man lediglich durch langsamere Destillation, als sie bei der Stangenschwefelfabrikation gebräuchlich ist; der Schwefeldampf kann die Wände des Condensationsraumes nicht bedeutend erwärmen, zu Pulver verdichtet fällt er nieder und wird bei etwa 50 bis 60 cm Höhe durch die Thür *Q* herausgeschafft.

Schwefel ist bei gewöhnlicher Temperatur eine gelbe, spröde Masse, oder ein gelbes Pulver, nicht ganz geschmacklos, riecht nur beim Reiben etwas eigenthümlich, knistert beim Erwärmen in der Hand, weil er krystallinisch ist, seine Kryställchen sich ungleich ausdehnen, an einander reiben und von einander trennen; er ist ein schlechter Leiter für Wärme, ein Nichtleiter der Elektricität, wird aber beim Reiben elektrisch, ballt dabei zusammen und hängt sich an das Pistill. Er besitzt nicht immer die gleichen physikalischen Eigenschaften, sondern kommt in mehreren sogenannten allotropischen Zuständen vor (*ἄλλος* ein anderer, *τϱόπος* Beschaffenheit), krystallisirt in zwei verschiedenen Formen, ist dimorph (*δίμοϱφος* zweigestaltet), wie Mitscherlich zuerst erkannte, ist auch amorph bekannt, kann für längere Zeit flüssig, für kürzere blau gefärbt erhalten werden u. s. w.

Natürlich vorkommender krystallisirter Schwefel erscheint ebenso wie der beim Verdunsten seiner Lösungen, z. B. aus Kohlenstoffsulfidlösung auskrystallisirende in gelben, durchsichtigen, rhombischen Octaëdern; sein spec. Gew. ist 2·074 bei 0° (Pisati), seine spec. Wärme 0·1712 (Bunsen); er schmilzt bei 113·5° (Pisati), erstarrt bei schneller Abkühlung bei derselben Temperatur, bei verzögerter bei 96 bis 99·5° (Silvestri) und krystallisirt dabei je nach Umständen in seiner natürlichen Form, in rhombischen Octaëdern, oder in einer zweiten Form, in monoklinen Prismen: Erstarren grosse Mengen geschmolzenen Schwefels sehr langsam, so scheiden sie meistens rhombische Krystalle aus (Silvestri); wird Schwefel auf 120° in einem fast ganz damit gefüllten Glaskolben erhitzt, dessen langer Hals mehrfach hin und her gebogen und in eine feine Haarröhre ausgezogen ist, so dass kein Staub dazu kommen kann, so scheiden sich aus dem geschmolzenen Schwefel beim Eintauchen des Glaskolbens in ein Oelbad von 95° ebenfalls rhombische Krystalle aus (Schützenberger); wird dagegen in einem Tiegel geschmolzener Schwefel an der Luft rasch erkalten gelassen, nach etwa halbem Erstarren die an seiner Oberfläche gebildete feste Decke durchstossen und der noch flüssige Theil sogleich ausgegossen, so sind die Tiegelwände mit langen, braunen, biegsamen, monoklinen Prismen bekleidet. Dieser monokline Schwefel, der nach Barilari auch bei freiwilligem Verdunsten einer Lösung von Schwefel in weingeistiger Ammoniumsulfidlösung auskrystallisirt, unterscheidet sich noch durch andere Eigenschaften vom octaëdrischen; er hat 1·96 spec. Gew. bei 0°, schmilzt erst bei 120°, löst sich wie octaëdrischer Schwefel leicht in Kohlenstoffsulfid, krystallisirt aber aus dieser Lösung nach dem Verdampfen in rhombischen Octaëdern; er zerfällt ferner in rhombische Krystalle, langsam beim Aufbewahren, schneller beim Liegen im Sonnenlichte, auch beim Ritzen der Krystalle und zwar unter Wärmeentwicklung.

Eigenthümlich ist das Verhalten des Schwefels bei verschiedenen Temperaturen. Bei — 50° soll er nach Schönbein fast farblos sein, bei 100° ist er dunkelgelb, bei 113·5° schmilzt er zu einer klaren, dünnen, leichtbeweglichen, hellröthlichgelben Flüssigkeit; diese wird bei Luftabschluss weiter erhitzt brauner, dickflüssiger, bei 170 bis 200° dunkelbraunroth und sehr dick, bei 200 bis 250° so steif und zähe, dass man das Gefäss ohne Gefahr des Herausfliessens umdrehen kann. Bei weiterem Steigen der Temperatur behält dieser zähe Schwefel seine braune Farbe, aber er wird wieder dünnflüssig, bei 340° sogar sehr dünn, und lässt man ihn nun erkalten, so nimmt er alle die erwähnten Eigenschaften in umgekehrter Reihenfolge wieder an. Wird bei 200° zähe gewordener Schwefel in einer Retorte weiter erhitzt und der in ihrem Hals verdichtete flüssige Schwefel in kaltes Wasser fliessen gelassen, so erstarrt er zu einer braunen, zähen, fadenziehenden Masse, dem amorphen Schwefel; er hat 1·90 spec. Gew., bleibt längere Zeit weich, knetbar, wird aber endlich hart und spröde, ist nur theilweis in Kohlenstoffsulfid löslich. Ueberhaupt wird Schwefel beim Schmelzen in höherer Temperatur in Kohlenstoffsulfid immer weniger löslich, bei 170°

erhitzt ist er darin fast unlöslich und je schneller er abgekühlt wird, um so mehr bleibt er unlöslich.

Diese drei allotropischen Modificationen des Schwefels:

rhombischer Schwefel oder α Schwefel,
monokliner Schwefel oder β Schwefel,
amorpher Schwefel oder γ Schwefel,

werden hauptsächlich unterschieden; es giebt aber noch andere verschiedene Schwefel, z. B.:

Ein gelber, weicher Schwefel von 1·82 spec. Gew., der nur zum kleinsten Theil in Kohlenstoffsulfid löslich ist, entsteht, wenn durch Erhitzen von Schwefel in einer Kugelröhre entwickelte Schwefeldämpfe mittelst zuströmenden Chlorwasserstoffgases in Wasser geleitet werden; er enthält zwar etwas Wasser und Salzsäure, soll aber der eigentliche γ Schwefel sein (W. Müller).

Ein fast vollständig flüssiger, eigelber, glänzender Schwefel von 1·92 spec. Gew., der innerhalb 24 Stunden von selbst, beim Erhitzen auf 100° gleich erstarrt, in Kohlenstoffsulfid auch nach ruhigem Erstarren löslich ist, entsteht, wenn eine 25- bis 30procentige wässrige Natriumthiosulfatlösung unter Umrühren mit Salzsäure vermischt wird ($Na_2S_2O_3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2SO_3 + S$); er enthält etwas Wasserstoffsupersulfid, unter Umrühren erstarrt löst er sich nicht ganz in Kohlenstoffsulfid (Weber).

Ein durch feine Vertheilung fast weisser Schwefel wird durch Säuren aus Lösungen gewisser Polysulfide ausgeschieden (s. Sulfur präcipitatum). Blauer Schwefel fällt nieder beim Mischen von frisch bereitetem Wasserstoffsulfidwasser mit wenig verdünnter Eisenchloridlösung ($H_2S + FeCl_6 = 2\,FeCl_2 + 2\,HCl + S$), sieht jedoch nur momentan, und besonders im durchfallenden Licht blau aus, wird bald weiss (Wöhler).

Bei Luftabschluss erhitzt siedet Schwefel bei 760 mm Barometerstand bei 448·4° (Regnault); er giebt rothbraunen Dampf, dessen spec. Gew. bei 524° = 6·62 ist, bei weiterem Erhitzen aber abnimmt und nach Deville und Troost zwischen 860 und 1040° constant 2·23 ist. Darnach ist zu schliessen, dass die Gasmoleküle des Schwefels nahe seinem Siedpunkte aus 6 Atomen bestehen, bei steigender Temperatur zerfallen, und erst über 860° wie die Moleküle der meisten einfachen Gase aus 2 Atomen bestehen; denn erst aus dem spec. Gew. 2·23 berechnet sich das Molekulargewicht des Schwefels zu 64 (s. S. 129).

Bei Luftzutritt erhitzt entzündet sich Schwefel bei etwa 260° und verbrennt mit nicht leuchtender, blauer Flamme zu stechend riechendem Schwefeldioxyd; doch soll sich nach Knapp hierbei auch etwas Schwefeltrioxyd, nach Payen auch unterschweflige Säure und Unterschwefelsäure bilden. Die Schwefelflamme giebt ein continuirliches Spectrum; im Spectrum des Drummond'schen Lichts werden aber durch Schwefeldampf von Violett beginnend alle Farben bis zur Linie *C* im Roth ausgelöscht, und erst wenn bei weiterer Erhitzung der Schwefeldampf sich enorm ausdehnt, erscheinen die Farben wieder, auch Linien im Blau und Violett. Nach Salet giebt Schwefeldampf in einer Wasserstoffgasflamme vom centralen, blauen Flammenkern ein Spectrum, das aus einer Menge heller und fast gleich beständiger Linien im Grün und Blau besteht, nach dem Violett hin Streifen von 2 bis 3 Gruppen zeigt, in denen meistens 2 Hauptlinien zu bemerken sind.

Unter den Lösungsmitteln für rhombischen Schwefel ist in erster Reihe das viel dazu gebraucht werdende Kohlenstoffsulfid zu nennen, dann Steinkohlentheeröl, in dem sich um so mehr löst, je höher sein spec. Gewicht ist; weniger leicht ist er in Weingeist, Aether, Chloroform und fetten Oelen löslich. Es lösen nach Cossa:

100	Th.	Kohlenstoffsulfid	bei	— 11°	=	16·54	Th.	Schwefel
„	„	„	„	6	=	18·75	„	„
„	„	„	„	0	=	23·99	„	„
„	„	„	„	+ 15	=	37·15	„	„
„	„	„	„	18·5	=	41·65	„	„
„	„	„	„	22	=	46·05	„	„
„	„	„	„	38	=	94·57	„	„
„	„	„	„	48·5	=	146·21	„	„
„	„	„	„	55	=	181·34	„	„
„	„	Benzol	„	26	=	0·965	„	„
„	„	„	„	71	=	4·377	„	„
„	„	Toluol	„	23	=	1·479	„	„
„	„	Phenol	„	174	=	16·35	„	„
„	„	Anilin	„	130	=	85·27	„	„
„	„	Aether	„	23·5	=	0·972	„	„
„	„	Chloroform	„	22	=	1·205	„	„

In Wasser, Salzsäure, Schwefelsäure, Ammoniaklösung ist Schwefel unlöslich, in Kali- oder Natronlauge löst er sich zu Sulfid und Thiosulfat ($6\,KOH + 2\,S_2 = 2\,K_2S + K_2S_2O_3 + 3\,H_2O$), in warmer Salpetersäure, rauchender Salpetersäure, Königswasser als Schwefelsäure; mit Chlor verbindet er sich bei gewöhnlicher Temperatur zu Schwefelchlorid, in Brom löst er sich ganz, mit Phosphor giebt er schon beim Zusammenbringen unter Wasser Phosphorsulfid; mit Quecksilber zusammengerieben verbindet er sich zu Quecksilbersulfid, in Schwefeldampf verbrennen erhitztes Eisen und Kupfer unter Bildung von Metallsulfüren, unter dem Einfluss des elektrischen Stromes bildet Schwefeldampf mit Stickoxydul- und Stickoxydgas Stickstoff und Schwefeldioxyd, mit Kohlenoxyd und Kohlendioxyd Kohlenoxysulfid neben Schwefeldioxyd.

Um Schwefel zu erkennen und nachzuweisen genügt es, ihn bei Luftabschluss in einem Glasröhrchen zu erhitzen, wobei er sublimirt, oder bei Luftzutritt zu erhitzen, wobei er mit blauer Flamme verbrennt und das aus ihm entstehende Schwefeldioxyd durch den Geruch wahrzunehmen ist. Auch die höheren Schweflungsstufen vieler Metalle geben unter denselben Umständen Schwefel resp. Schwefeldioxyd; in vielen Metallsulfiden wird der Schwefel an dem bei ihrem Uebergiessen mit Salzsäure sich entwickelnden Wasserstoffsulfidgas erkannt, das eigenthümlich riecht und ein mit Bleisalzlösung getränktes Papier bräunt. Sowohl frei, als verbunden, in Sulfiden, Sulfaten, gewissen organischen Substanzen, ist Schwefel sofort zu erkennen, wenn die zu prüfende Substanz mit einer gleichen Menge wasserfreien Natriumcarbonats gemengt auf Kohle in der inneren Löthrohrflamme erhitzt wird; es entsteht dann eine mehr oder weniger gelbe Schmelze von Natriumsulfid, die mit Salzsäure übergossen Wasserstoffsulfidgas entwickelt, oder mit Wasser befeuchtet auf einer Silbermünze einen braunen Fleck von Silbersulfid erzeugt:

$$S + Na_2CO_3 + C = CO_2 + CO + Na_2S;$$
$$PbS + Na_2CO_3 + C = CO_2 + CO + Na_2S + Pb;$$
$$PbSO_4 + Na_2CO_3 + C_3 = 3\,CO_2 + CO + Na_2S + Pb.$$
$$Na_2S + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2S.$$

Kleine Mengen von Schwefel erkennt man in organischen Stoffen, z. B. in Haaren, Wolle, Horn, wenn man sie mit reinem Natriumhydroxyd zusammenschmilzt, die Schmelze in Wasser löst und zur Lösung einen Tropfen Nitroprussidnatriumlösung giebt: Das unter Mitwirkung des Kohlenstoffs der organischen Substanzen gebildete Natriumsulfid verursacht eine purpurviolette Färbung der Mischung; es ist dadurch leicht Wolle von schwefelfreier Seide, Leinenfaser zu unterscheiden. Die stets schwefelhaltigen Proteïnstoffe geben beim Kochen mit Kalilauge etwas

Kaliumsulfid, so dass die Lösung auf Zusatz von Bleisalz nicht weisses, sondern durch Bleisulfid bräunlich gefärbtes Bleihydroxyd ausscheidet; durch diese Reaction lassen sich auch schwefelhaltige Oele, z. B. Raps- und Senföl in schwefelfreien, z. B. Baum-, Nussöl entdecken, wenn man 25 g Oel mit 2 g Natriumhydroxyd in 20 cbcm Wasser gelöst mischt und die Mischung kocht.

Zur quantitativen Bestimmung wird Schwefel, oder seine Verbindung längere Zeit mit Salzsäure unter Zusatz von Kaliumchlorat, oder mit Königswasser gekocht, dabei der Schwefel in Schwefelsäure übergeführt; oder er selbst, oder seine Verbindungen werden mit 6 bis 10 Th. eines Gemenges von gleichviel trocknem Natriumcarbonat und Salpeter in einem Porcellantiegel zusammengeschmolzen, wobei Natriumsulfat entsteht. Aus der erhaltenen Lösung von Schwefelsäure, oder aus der wässrigen Lösung der Schmelze nach dem Neutralisiren mit Salzsäure wird nun siedendheiss der Schwefel mittelst Bariumchlorids als Bariumsulfat gefällt. Dieses wird abfiltrirt, gewaschen, Filter mit Inhalt gleich feucht in einem gewogenen Platintiegel erwärmt, nach dem Trocknen weiter erhitzt, der Rückstand mit einem Tropfen Schwefelsäure befeuchtet wieder getrocknet, endlich stark geglüht; nach dem Erkalten wird der Tiegel mit Inhalt gewogen und aus dem Gewicht des letzteren, des Bariumsulfats, die Menge des Schwefels in der angewandten Substanz berechnet: 100 Gew.-Th. Bariumsulfat = 13·733 Gew.-Th. Schwefel.

Zur Bestimmung von Schwefel in organischen Substanzen bringt man in ein nicht zu weites, etwa 4 dm langes, an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr von schwer schmelzbarem Glase eine kleine Schicht eines Gemenges von 6 Th. wasserfreiem Natriumcarbonat und 1 Th. Kaliumnitrat, darauf eine längere Schicht Mischung dieser Salze mit der abgewogenen organischen Substanz (3 bis 4 dg), darauf wieder eine längere Schicht Salzmischung allein. Man legt die vorn offene Röhre, nachdem darin durch Aufklopfen ein Canal hergestellt ist, in einen Verbrennungsofen (s. Elementaranalyse), erhitzt erst die vordere, dann die hintere Salzmischung, endlich auch die Mischung mit organischer Substanz zum Glühen, wobei die organische Substanz auf Kosten des Sauerstoffs vom Salpeter oxydirt, ihr Schwefel in Schwefelsäure verwandelt wird, welche als Sulfat zurückbleibt. Nach dem Erkalten löst man den Inhalt des Rohrs in Wasser, fällt aus der mit Salzsäure angesäuerten filtrirten Lösung mit Bariumchlorid die Schwefelsäure als Bariumsulfat, und berechnet aus seinem Gewicht die Menge des Schwefels in der verbrannten Substanz. In einfacher Weise erhält man auch nach Carius' Methode genaue Resultate. Die in einem dünnwandigen, in Spitzen ausgezogenen Glaskügelchen eingeschlossene, abgewogene Substanz bringt man sammt Kügelchen in ein etwa 3 dm langes, unten geschlossenes Glasrohr, giesst das 20 bis 60fache der Substanz Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. (oder das 10- bis 20fache Salpetersäure von 1·46 spec. Gew.) hinzu und schmilzt das Glasrohr zu. Dann schüttelt man es gelinde, damit das eingeschlossene Glaskügelchen zerspringt, Salpetersäure zur Substanz tritt, und erhitzt das Rohr je nach der Substanz auf 150 bis 220° mehrere Stunden lang, wobei ihr Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt wird, viel Stickstoffdioxyd entsteht. Nach dem Erkalten wird die Spitze des Rohrs in einer Glasflamme erhitzt, durch den Gasdruck im Rohr dieses aufgeblasen, sein Inhalt aber wird mit Natriumcarbonat neutralisirt zur Trockne verdampft, der Rückstand in einem Platingefäss geschmolzen, in der salzsauren Lösung des Rückstandes die Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt und aus dessen Menge die des Schwefels berechnet.

Schwefel erscheint im Handel in verschiedenen Formen von wechselnder Reinheit. Er enthält nicht selten Arsen (Phipson fand in einem Schwefel der Solfataren von Neapel 18·3 Proc. Arsentrisulfid); es kommen darin zuweilen Selen, Gyps, Thon und bituminöse Stoffe vor, welche seine technische Verwendung, auch die zu pharmaceutischen Zwecken, beeinträchtigen. In Stücken, Klumpen und Broden wird er für Pulver- und Schwefelsäurefabriken abgegeben, häufig erscheint er als:

Stangenschwefel, Sulfur in baculis, in gelben, glänzenden Stangen, welche krystallinisches Gefüge haben, in warmer Hand elektrisch werden und ein knisterndes Geräusch verursachen. Italienischer Schwefel erscheint meistens in zirkelrunden Stangen von 5 bis 8 cm Durchmesser, ist sehr schön gelb, glänzend, aber oft sehr stark arsenhaltig; auch englischer Schwefel kommt in zirkelrunden, höchstens 3 cm im Durchmesser haltenden Stangen vor; böhmischer Schwefel ist dunkelgelb, enthält Arsen und Selen; am reinsten ist Harzer Schwefel, der in runden Stangen mit mehr oder weniger vorstehenden Rändern erscheint, höchstens etwas bituminöse Stoffe enthält und deshalb nicht rein gelb, sondern schmutzig strohgelb aussieht. Rückstände von der

Schwefelsublimation, oder aus Schwefeltreiböfen, die bis 10 Proc. Schwefel enthalten, sonst aus Gyps, Thon, Quarz bestehen, werden gepulvert in den Handel gebracht und grauer Schwefel, Sulfur griseum, genannt.

Sublimirter Schwefel, Sulfur sublimatum (Schwefelblumen, Flores sulfuris) ist in der Pharmacopoe aufgenommen, ein gelbes, geruch- und geschmackloses Pulver, das aus mikroskopisch kleinen glatten, meistens an einander gereiheten, unregelmässigen Kügelchen besteht; es lösen sich von ihm nur etwa 25 Proc. in Kohlenstoffsulfid, mehr, wenn er längere Zeit auf 100° erhitzt war. Da er in Berührung mit feuchter Luft sich etwas oxydirt, so erscheint er zuweilen feucht und das damit geschüttelte Wasser reagirt wegen eines Schwefelsäuregehaltes sauer. Die anhängende Schwefelsäure ist auch wohl aus dem bei der Darstellung der Schwefelblumen gleichzeitig entstandenen Schwefeldioxyd gebildet worden; nach Flückiger sollen die Schwefelblumen sogar Thioschwefelsäure enthalten, was auffallend ist, da diese Säure sich so leicht in Schwefel und schweflige Säure zersetzt; ob sie durch directe Oxydation beim Sublimiren des Schwefels aus diesem entsteht ist nicht bekannt.

Die Gewinnung der Schwefelblumen ist schon S. 359 beschrieben worden. Die Pharm. germ. verlangt, dass sie weder mit Selen noch Arsen allzusehr verunreinigt seien, und giebt eine Methode zu ihrer Prüfung auf Arsen an. Sie lässt die Schwefelblumen mit Ammoniaklösung übergiessen, damit digeriren, darauf den ungelösten Schwefel abfiltriren, und verlangt nun, dass das Filtrat mit Salzsäure übersättigt kaum getrübt werde, also kein Arsentrisulfid ausscheide. In heisser wässriger Ammoniaklösung ist Schwefel fast unlöslich, wohl aber löst sich darin ihm beigemengtes Arsentrisulfid als Ammoniumsulfarsenit und Ammoniumarsenit; kommt zu dieser Lösung überschüssige Salzsäure, so muss sich gelbes Arsentrisulfid ausscheiden:

$$As_2S_3 + 5NH_3 + 3H_2O = (N_4H)_3AsS_3 + (NH_4)_2HAsO_3,$$

$$\text{Dazu}: \qquad 5HCl$$

$$5NH_4Cl + 3H_2O + As_2S_3.$$

Mit Recht macht jedoch Hager darauf aufmerksam, dass nach diesem Prüfungsverfahren das Arsen übersehen werden kann, welches in den Schwefelblumen zuweilen, namentlich nach langem Aufbewahren derselben, als Arsentrioxyd vorkommt. Dieses geht beim Digeriren der Schwefelblumen mit Ammoniaklösung trotz gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefel nicht in Arsentrisulfid über, sondern löst sich als Ammoniumarsenit, aus dessen Lösung Salzsäure Nichts fällt. Besser ist es, die Prüfungsmethode der Pharmacopoe nach Hager's Vorschlage dahin abzuändern, dass man in das mit Salzsäure übersättigte Filtrat Wasserstoffsulfidgas leitet, wodurch auch das Arsen als gelbes Arsentrisulfid gefällt werden wird, was als Arsentrioxyd in den Schwefelblumen vorkam.

Zugleich mit einer Prüfung des Schwefels auf Arsen ist eine solche auf Selen zu verbinden: Man trägt ein Gemenge von 1 Th. Schwefel mit 4 Th. Kalisalpeter portionsweise in einen glühenden Porcellantiegel, lässt die zuletzt ruhig fliessende Schmelze erkalten, löst sie in Wasser, säuert die Lösung mit Schwefelsäure an, erhitzt sie bis Stickstoffdioxydgas nicht mehr entweicht und leitet dann Schwefeldioxydgas hinein. Die Schmelzelösung enthält bei Verunreinigung des Schwefels mit Arsen und Selen ausser Kaliumsulfat auch Kaliumarsenat und Kaliumselenat; Schwefeldioxyd verwandelt ihr Kaliumarsenat in Kaliumarsenit und wird hinterher nach dem Austreiben des überschüssigen Schwefeldioxyds durch Erhitzen Wasserstoffsulfidgas zugeleitet, so scheidet sich aus der sauern Lösung das Arsen als Trisulfid aus. Die vom Niederschlag getrennte Lösung wird nun aber mit concentrirter Salzsäure vermischt und gekocht, dadurch unter Chlorentwicklung das etwa gelöste Kaliumselenat in Kaliumselenit umgewandelt, und schliesslich daraus durch Schwefeldioxyd das Selen als rothes Pulver abgeschieden. Reine Schwefelblumen dürfen mit allen den genannten Reagentien keine, die gewöhnlich im Handel erscheinenden Schwefelblumen nicht zu deutliche Reactionen geben.

Gereinigter Schwefel, Sulfur depuratum (Gewaschene Schwefelblumen, Flores sulfuris loti) wird nach Pharm. germ. durch dreitägiges Digeriren von 12 Th. Schwefelblumen mit einem Gemisch von 8 Th. destillirtem Wasser und 1 Th. Ammoniakflüssigkeit, öfteres Umrühren der breiförmigen Mischung, darnach sorgfältiges Abwaschen des auf Leinen gesammelten Schwefels mit destillirtem Wasser, Trocknen und Sieben desselben gewonnen. Verdünnte Ammoniakflüssigkeit entzieht den Schwefelblumen des Handels die ihnen anhängende Säure, löst auch das sie verunreinigende Arsentrisulfid (S. 366). Damit das aber vollständig geschehe, müssen die schwer mit Wasser zu befeuchtenden, leicht zusammenballenden Schwefelblumen mit einem Theil des vorgeschriebenen Wassers durch ein Sieb gerieben werden, dann erst kommt die Ammoniaklösung dazu; nach der Digestion müssen sie sorgfältig mit Wasser abgewaschen werden, bis die ablaufende Waschflüssigkeit rothes Lackmuspapier nicht mehr bläuet, auch rasch getrocknet werden, damit eine Oxydation der feuchten Schwefelblumen durch den Sauerstoff der Luft nicht eintreten kann.

Gereinigter Schwefel, ein trocknes, feines, gelbes, geruch- und geschmackloses Pulver, das aus mikroskopisch kleinen Kügelchen besteht, ist auf folgende Verunreinigungen zu prüfen: Auf Gyps, Sand: Sie bleiben beim Verbrennen der Schwefelblumen auf Platinblech zurück, der Rückstand darf nach der Pharm. germ. nur sehr gering sein; Gyps und Sand werden ganz, oder grösstentheils ungelöst bleiben beim Lösen der Schwefelblumen in Kalilauge, in der sie nach der Pharm. germ. ganz löslich sein sollen; auf Säuren: Bei ihrer Gegenwart röthen die mit Wasser befeuchteten Schwefelblumen Lackmuspapier; auf Arsen und Selen wie oben angegeben.

Gefällter Schwefel, Sulfur präcipitatum (Schwefelmilch, Lac sulfuris). Ist ein fein vertheilter Schwefel, durch Zersetzung eines Polysulfids der Alkali- oder Erdalkalimetalle mit Säuren zu erhalten. Metallpolysulfide, oder Metallpolysulfurete, sind Verbindungen der Metalle mit Schwefel, in denen mit derselben Anzahl Metallatomen mehr Schwefelatome verbunden sind, als in den Metallsulfiden. Metallsulfide sind z. B. Kaliumsulfid, K_2S, Calciumsulfid, CaS; sie geben bei der Zersetzung mit Säuren Salze unter Entwicklung von Wasserstoffsulfidgas, z. B.

$$CaS + 2HCl = CaCl_2 + H_2S.$$

Metallpolysulfide sind dagegen die nach der Anzahl ihrer Schwefelatome im Molekül mit griechischen Zahlwörtern bezeichneten Kaliumtrisulfid, K_2S_3, Calciumpentasulfid, CaS_5; sie geben mit Säuren zersetzt auch Salze unter Entwicklung von Wasserstoffsulfidgas, aber zugleich Schwefel, z. B.

$$K_2S_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2S + S_2;$$
$$CaS_5 + 2HCl = CaCl_2 + H_2S + 2S_2.$$

Es können demnach nur Metallpolysulfide mit Säuren Schwefel geben, um so mehr, je schwefelreicher sie sind, nur sie können zur Gewinnung von Schwefelmilch verwendet werden.

Man hat früher nach Rose angenommen, dass aus Metallpolysulfiden durch Säuren gefällter Schwefel nicht nur fein vertheilter Schwefel, sondern eine allerdings lockere Verbindung desselben mit einem Polysulfid des Wasserstoffs, dem Wasserstoffpentasulfid sei, zumal Schwefelmilch oft beim Erhitzen anfangs nach Wasserstoffsulfid riecht; allein jetzt sieht man sie nur für fein vertheilten Schwefel an, der aus jedem in Wasser löslichen Metallpolysulfid gewonnen werden kann, sofern nur sein Metall mit der zu seiner Zersetzung dienenden Säure ein lösliches, nicht dem ausscheidenden Schwefel beigemengt bleibendes unlösliches Metallsalz bildet. Kaliumtrisulfid kann durch Salz- oder Schwefelsäure zersetzt werden, da das entstehende Kaliumchlorid resp. Kaliumsulfat in Wasser löslich ist; dagegen darf Calciumpentasulfid nur mit Salzsäure, nicht mit Schwefelsäure zersetzt werden, weil das in ersterem Falle entstehende Calciumchlorid in Wasser leicht, das in letzterem Falle entstehende Calciumsulfat sehr schwer löslich ist, letzteres dem gefällten Schwefel auch nach längerem Auswaschen mit Wasser beigemengt bleiben würde.

Die Pharm. germ. giebt keine Vorschrift zur Darstellung der Schwefelmilch. Sie lässt sich aus Kalium- und Natriumpolysulfid mittelst Salzsäure gewinnen, wird meistens aber aus Calciumpolysulfid bereitet, weil es billiger ist, auch die daraus gewonnene Schwefelmilch rein ist, während eine aus Kaliumpolysulfid gewonnene, wegen eines nicht seltenen Kupfergehalts der zu seiner Darstellung verwendeten Potasche, nach Otto öfter Kupfersulfid enthalten soll. Die frühere Pharm. Boruss. Ed. VII. gab eine Vorschrift zur Darstellung von Schwefelmilch, nach der eine Lösung von Calciumpentasulfid und Calciumthiosulfat mit Salzsäure behandelt werden soll; darnach ist das Präparat rein zu gewinnen. In einem eisernen Kessel werden 10 Th. Kalk mit 60 Th. Wasser zum Brei gelöscht, 24 Th. Schwefelpulver und 240 Th. Wasser zugesetzt, das Gemisch unter zeitweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers eine Stunde gekocht, dann durch Leinen colirt. Der Rückstand wird wieder mit 150 Th. Wasser gemischt eine halbe Stunde lang gekocht, colirt, dann wiederum mit warmem Wasser ausgewaschen. Die durch ruhiges Stehen geklärten Flüssigkeiten werden gemischt, mit Wasser auf 500 Th. verdünnt, in einem passenden Gefässe unter mässigem Umrühren mit einem Gemisch von 30 Th. Salzsäure und 60 Th. Wasser versetzt, so dass die Mischung schliesslich noch schwach alkalisch reagirend bleibt. Der dadurch gefällte Schwefel wird sogleich durch Decantiren und Filtriren von der Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gut ausgewaschen, bei 25 bis 30° getrocknet und zerrieben. Enthält der Schwefel Eisensulfür (dessen Erkennung s. unten), so wird er nach dem Auswaschen vor dem Trocknen mit einem Gemisch von 3 Th. Salzsäure und 12 Th. Wasser übergossen und geschüttelt, dann erst abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Beim Kochen von Kalk und überschüssigem Schwefel mit Wasser gehen Calciumpentasulfid und Calciumthiosulfat in Lösung, Salzsäure fällt aus ihr unter Wasserstoffsulfidentwicklung fein vertheilten Schwefel, während Calciumchlorid gebildet, und bei Vermeidung überschüssiger Säure, neben unzersetzt bleibendem Calciumthiosulfat gelöst bleibt:

$$\alpha.\quad \underbrace{3\,CaO}_{\substack{168\\(10)}} + \underbrace{6\,S_2}_{\substack{384\\(22{\cdot}86)}} = 2\,CaS_5 + CaS_2O_3,$$

$$\beta.\quad 2\,CaS_5 + \underbrace{4\,HCl}_{\substack{146\\4\,\times\\584\text{ off. 25proc. Säure.}\\(34{\cdot}7)}} = 2\,H_2S + \underbrace{4\,S_2}_{\substack{256\\(15{\cdot}23)}} + 2\,CaCl_2.$$

Nach der gegebenen Vorschrift wird auf 10 Th. Kalk etwas mehr Schwefel, zur Zersetzung des gebildeten Calciumpentasulfids etwas weniger Salzsäure verwendet, als die Gleichung verlangt. Das ist recht; denn dann wird um so sicherer Calciumpentasulfid, die höchste Schwefelungsstufe des Calciums, gebildet, und seine Lösung nicht ganz vollständig durch Säure zersetzt werden. Die Mischung bleibt alkalisch, etwas Calciumpentasulfid bleibt gelöst, zugleich auch etwa vom Schwefel herrührendes Arsen als Calciumsulfarsenat, $Ca_3\,(As\,S_4)_2$. Ueberschüssige Salzsäure würde aus letzterem Arsentrisulfid fällen ($Ca_3\,(As\,S_4)_2 + 6\,H\,Cl = 3\,Ca\,Cl_2 + 3\,H_2\,S + S_2 + As_2\,S_3$), das dem gefällten Schwefel beigemengt sein würde; bleibt die Mischung alkalisch, so kann das nicht eintreten. Dagegen wird bei nicht vollständiger Zersetzung des Calciumpentasulfids durch Säure bei einem Eisengehalt der Lösung schwarzes Eisensulfür sich abscheiden, was bei Anwendung überschüssiger Salzsäure wegen seiner Löslichkeit in dieser nicht der Fall sein kann. Deshalb muss der aus alkalisch bleibender Mischung ausgeschiedene Schwefel abfiltrirt und mit verdünnter Salzsäure geschüttelt werden, damit sie das Eisensulfür als

Chlorür löst. Eisensulfür ist im gefällten Schwefel schon an dessen grauer Farbe zu erkennen, sicherer daran, dass eine Probe desselben mit verdünnter Salzsäure geschüttelt einen Auszug giebt, der mit einigen Tropfen Salpetersäure vermischt, gekocht, nach dem Erkalten auf Zusatz von Kaliumsulfocyanid (Rhodankalium) sich roth färbt, weil Ferrisulfocyanid entstanden sein wird.

Noch ein anderer Grund liegt vor, einen Säureüberschuss beim Zersetzen der Calciumpentasulfidlösung zu vermeiden. Durch überschüssige Säure würde nicht nur das Calciumpentasulfid ganz, sondern mehr oder weniger auch das gleichzeitig gelöste Calciumthiosulfat zersetzt werden; es gäbe lösliches Calciumchlorid und Thioschwefelsäure, die im Moment ihrer Entstehung sich in Schwefel und schweflige Säure zersetzte; auch die letztere würde mit dem in der Mischung reichlich vorhandenen Wasserstoffsulfid Schwefel geben:

$$\alpha.\quad CaS_2O_3 + 2\,HCl = CaCl_2 + S + H_2SO_3,$$
$$\beta.\quad H_2SO_3 + 2\,H_2S = 3\,H_2O + S_3.$$

Allein der Schwefel, der bei diesen Zersetzungen fällt, ist nicht fein vertheilt, sondern weich, klumpig zusammengeballt, unlöslich in Kohlenstoffsulfid, er würde also das Präparat wesentlich verändern und verschlechtern; obgleich die Ausbeute grösser wäre zieht man deshalb doch vor einen Säureüberschuss zu vermeiden.

Um eine gute Schwefelmilch zu gewinnen ist es bei dem häufigen Vorkommen bituminöser Stoffe im anzuwendenden Schwefel zu empfehlen, erst aus der Calciumpentasulfidlösung mit wenig Salzsäure etwas Schwefel auszufällen; er enthält das Bitumen, und die durch Absetzen wiederum geklärte Lösung giebt dann bei weiterem Vermischen mit Säuren eine sehr reine, schwach gelblich gefärbte Schwefelmilch. Dann ist arsenfreie Salzsäure zu verwenden; um sie zu diesem Zweck von Arsen zu befreien empfiehlt es sich, die mit 2 Th. Wasser verdünnte Säure mit Wasserstoffsulfidgas gesättigt einige Zeit an einem warmen Orte stehen zu lassen, darauf den entstandenen Niederschlag, welcher eventuell Arsentrisulfid enthalten wird, abzufiltriren. Durch verdünnte Schwefelsäure kann die Salzsäure aus dem schon S. 369 angeführten Grunde nicht ersetzt werden. Ferner müssen sämmtliche Lösungen wenigstens so verdünnt wie angegeben, und ebenso wie das zum Auswaschen des gefällten Schwefels dienende

Wasser kalt angewendet werden; auch ist zu heftiges Rühren bei der Mischung zu vermeiden, damit der Schwefel fein vertheilt ausfällt, nicht klumpig, unansehnlich wird.

Ist Schwefelmilch aus einer durch Kochen von Potasche, Kalk, Schwefel und Wasser gewonnenen Kaliumpolysulfidlösung mit Säuren gewonnen, und enthält sie etwa wegen des öfter vorkommenden Kupfergehalts der Potasche etwas Kupfersulfid, so wird dieses daraus entfernt, wenn sie mit Chlorwasser übergossen einige Zeit geschüttelt, dann mit Wasser gut gewaschen wird; das Kupfersulfid geht hierbei in Kupfersulfat über, das sich leicht im Wasser löst, die vorher etwa grau gewesene Schwefelmilch wird schwach gelblich weiss ($CuS + 4\,H_2O + 4\,Cl_2 = CuSO_4 + 8\,HCl$).

Würde Schwefelmilch in grösserer Menge verbraucht als es der Fall ist, so liesse sie sich billig, aber wohl weniger rein, aus den bei der Sodafabrikation nach Leblanc's Methode als Nebenproduct gewonnenen Rückständen darstellen. Diese sind im Wesentlichen Calciumoxysulfide und geben beim Kochen mit Schwefel und Wasser Calciumpolysulfid, z. B. $3\,Ca_2OS + 12\,S_2 = 5\,CaS_5 + CaS_2O_3$.

Schwefelmilch ist ein schwach gelblichweisses, zartes, geruch- und geschmackloses Pulver, das sich leicht zusammenballt, oft aus mikroskopisch kleinen, vollkommen runden, gleichsam polirten Kügelchen besteht, beim Erhitzen anfangs schwach nach Wasserstoffsulfid riecht, schliesslich schmilzt und zu Schwefeldioxyd verbrennt, in Kohlenstoffsulfid ganz löslich ist, sich gegen Reagentien wie Schwefel verhält.

Zu prüfen ist Schwefelmilch auf folgende Beimischungen, die zum Theil bei ihrer Bereitung hinzu gekommen sein können: Auf Kalk, Gyps, Thon: Sie bleiben beim Verbrennen der Schwefelmilch zurück, lösen sich nicht in Kohlenstoffsulfid oder siedender Kalilauge auf. Auf Säuren: Bei ihrer Anwesenheit wird sie feuchtes Lackmuspapier röthen. Auf Calciumchlorid, Kaliumchlorid, Kaliumsulfat: Das damit geschüttelte Wasser darf beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen, darf weder mit Silbernitrat noch Bariumnitrat gemischt trübe werden. Auf Arsen: Wie Schwefel zu prüfen S. 366, oder auch in folgender Weise: Der mit warmer Ammoniaklösung bereitete Auszug der Schwefelmilch wird mit einigen Tropfen Kalilauge versetzt im Wasserbade fast zur Trockne verdunstet, der Rückstand in wenig

Königswasser gelöst, die Lösung mit etwa dem zehnfachen Volumen mindestens 25procentiger Salzsäure gemischt, dazu etwa 1 g Zinnchlorür gesetzt und nach Lösung desselben die Mischung gekocht: Wird sie nach kurzer Zeit nicht gefärbt, so ist die Schwefelmilch arsenfrei, wird sie trübe, braun bis braunschwarz, so deutet das auf einen Arsengehalt (s. S. 232). Auf Selen: wie S. 367, oder es werden etwa 2 g Schwefelmilch mit wässriger 10procentiger Kaliumcyanidlösung gekocht; die filtrirte Lösung, welche neben Kaliumsulfocyanid (Rhodankalium) event. auch Kaliumselenocyanid enthält, wird mit Salzsäure übersättigt und erhitzt: Das Kaliumsulfocyanid giebt dabei Kaliumchlorid und Wasserstoffsulfocyanid (Rhodanwasserstoff), die Mischung bleibt farblos, fast klar, das Kaliumselenocyanid dagegen giebt Kaliumchlorid, Wasserstoffcyanid und unlösliches rothes Selen; scheidet sich also nach kurzer Zeit in der sauern Mischung ein rother Niederschlag aus, so war die Schwefelmilch selenhaltig. Auf Kupfersulfid: Ein mit Chlorwasser bereiteter, filtrirter Auszug der Schwefelmilch wird Kupfersulfat enthalten, daher auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak sich blau färben. Auf Eisensulfür: wie S. 371. Auf Stärkmehl, das dem Präparat zuweilen zugesetzt werden soll: Es wird mit Hülfe eines Mikroskops in der Schwefelmilch erkannt, auch daran, dass ein siedender wässriger Auszug derselben nach dem Erkalten auf Zusatz wässriger Jodlösung wegen Bildung von Jodstärkmehl sich bläuet.

In der Pharmacie findet Schwefel in allen Formen Verwendung, direct als Medicament, zur Darstellung vieler Präparate, auch solcher, in denen er noch zum Theil unverändert enthalten ist. Zu letzteren gehört das in die Pharm. germ. aufgenommene

Geschwefelte Leinöl, Oleum lini sulfuratum (Balsamum sulphuris), welches mit verschiedenen ätherischen Oelen gemischt früher viel gebraucht, auch Corpus pro balsamo sulphuris genannt wurde. Es ist eine Lösung von Schwefel in geschwefeltem Leinöl. Leinöl löst nach Pohl bei 25° = 0·63, bei 95° = 2·587, bei 130° = 4·935, bei 160 = 9·129 Proc. Schwefel auf, scheidet ihn langsam beim Erkalten aus. Bei weiterer Temperaturerhöhung löst sich aber mehr Schwefel, freilich unter theilweiser Zersetzung des Oeles; es entsteht ein schwefelhaltiges, rothbraunes, zähes Oel, zuletzt eine geschwefelte, braunschwarze, kautschukähnliche Masse, ersteres löst sich leicht, letztere schwer oder gar nicht in Terpentinöl. Das Präparat soll darin aber löslich sein; daher ist bei seiner Darstellung darauf zu achten, dass die Menge des aufzulösenden Schwefels nicht zu gross ist, das Oel nicht zu heiss wird. Die Pharm. germ. lässt in einem genügend grossen eisernen Gefässe 6 Th. Leinöl erwärmen, dazu 1 Th. Schwefelblumen setzen und die Mischung unter Umrühren bei Vermeidung des Aufschäumens kochen, bis eine homogene Masse entstanden ist. Ein Erwärmen bis nahe zum Kochen ist vorzuziehen.

Das Präparat soll terpentinähnlich, rothbraun sein, riecht unangenehm, ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Weingeist, mehr in Aether, muss vollständig in Terpentinöl löslich sein. Klare, rothbraune Lösungen desselben in ätherischen Oelen werden dispensirt und benannt:

Oleum terebinthinae sulfuratum: 1 Th. Oleum lini sulfuratum und 3 Th. Oleum terebinthinae (Parm. germ.);

Oleum petrae sulfuratum: 1 Th. Oleum lini sulfuratum und 3 Th. Oleum petrae (sog. Haarlemer Oel);

Oleum anisi sulfuratum und Oleum foeniculi sulfuratum: 5 Th. Oleum lini sulfuratum mit 1 Th. Oleum anisi, resp. Oleum foeniculi.

Verbindungen des Schwefels. Es sind Schwefelverbindungen aller Elemente, selbst des nicht isolirten Fluors bekannt; ihre Bildung erfolgt unter den verschiedensten Umständen. Direct vereinigt sich Schwefel theils bei gewöhnlicher, theils bei erhöhter Temperatur mit vielen Metallen, auch Nichtmetallen, oft unter Feuererscheinung (S. 362); beim Entzünden verbrennt er unter Sauerstoffaufnahme aus der Luft zu Schwefeldioxyd. Indirect bilden sich neue Schwefelverbindungen durch Umsetzung bekannter mit andern Verbindungen; aus der Einwirkung von Wasserstoffsulfid auf gewisse Metallsalze entstehen Metallsulfide auch solcher Metalle, die sich direct mit Schwefel bisher nicht vereinigen liessen. Mit vielen Elementen kann sich Schwefel in mehr als einem Verhältniss verbinden; man bezeichnet dann die Schwefelverbindung von Metallen, welche den niedrigsten Schwefelgehalt besitzt als Sulfür, die mit dem höheren als Sulfid, entsprechend den Sauerstoffverbindungen Oxydul und Oxyd. Es giebt Metalle, die mehr als zwei verschiedene Schwefelverbindungen bilden; diese werden nach der im Molekül vorkommenden Anzahl Schwefelatome unter Benutzung griechischer Zahlwörter bezeichnet, z. B.

K_2S Kaliumsulfid,
K_2S_2 Kaliumbisulfid,
K_2S_3 Kaliumtrisulfid,
K_2S_4 Kaliumtetrasulfid,
K_2S_5 Kaliumpentasulfid.

Die Metallsulfide besitzen einen basischen Charakter, vereinigen sich zum Theil mit Sulfosäuren zu Sulfosalzen (S. 179).

Die Verbindungen, welche Nichtmetalle oft sogar in mehr als einem Verhältniss mit Schwefel eingehen, sind theils Säureanhydride, wie Schwefeldioxyd, das mit Wasser die schweflige Säure, mit Metallhydroxyden Salze bildet, theils Sulfosäureanhydride, wie Kohlenstoffsulfid, das mit Kaliumsulfid sich zu Kaliumsulfocarbonat vereinigt, aus dem mit Säuren Sulfokohlensäure abgeschieden werden kann; sie sind zum Theil aber auch indifferente Verbindungen, die mit Sulfiden sich nicht vereinigen, nach Anzahl der neben Schwefel vorkommenden Atome benannt werden, z. B. Schwefelchlorür = S_2Cl_2, Schwefelchlorid = SCl_2. Die Verbindung des Schwefels mit Wasserstoff ist jedoch nicht indifferent in ihrem chemischen Verhalten, sondern besitzt den Charakter einer Säure.

Mit Wasserstoff bildet der Schwefel zwei Verbindungen:

H_2S Wasserstoffsulfid,
H_2S_2 Wasserstoffsupersulfid.

Wasserstoffsulfid, Schwefelwasserstoff, H_2S. Ist ein zuerst von Scheele untersuchtes Gas, das nach ihm aus Phlogiston, Schwefel und Wärme bestehen sollte, da es sich unter anderen beim Erhitzen von Schwefel in brennbarer Luft (Wasserstoff) bildete. Findet sich in vulkanischen Gasen, im Wasser vulkanischer Gegenden, im Wasser der Schwefelquellen, von denen die zu Aachen, Lenk in der Schweiz u. a. als Heilquellen benutzt werden. Es tritt bei der Fäulniss organischer schwefelhaltiger Stoffe, z. B. von Eiweiss, Galle auf, bedingt dann ihren unangenehmen Geruch nach faulen Eiern. Bildet sich, ausser beim Erhitzen von Schwefel im Wasserstoffgasstrome, beim Hindurchleiten von Wasserstoff durch siedenden Schwefel, bei der Zersetzung vieler Metallsulfide mit gewissen Säuren, wobei gleichzeitig Metallsalze dieser Säuren entstehen; auch beim Ueberleiten von Wasserstoff über erhitzte Sulfide, z. B. Antimonsulfid, und beim Erhitzen von gleichen Theilen Schwefel und Paraffin tritt Wasserstoffsulfid auf.

In der Regel wird Wasserstoffsulfidgas durch Zersetzung von Eisensulfür mit Schwefelsäure oder Salzsäure dargestellt, dabei gleichzeitig ein Eisensalz der Säuren entstehen:

$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S.$$
$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S.$$

Das anzuwendende Eisensulfür muss durch Zusammenschmelzen von Eisenfeilspänen mit Schwefel (3 : 2) in einem bedeckten Tiegel dargestellt sein; durch Ammoniumhydrosulfid aus Eisenlösungen gefälltes Eisensulfür würde bei seiner feinen Vertheilung mit Säuren zu stürmisch Wasserstoffsulfid entwickeln. Die anzuwendenden Säuren müssen mit etwa 5 Th. Wasser verdünnt, das sich entwickelnde Gas muss durch Wasser geleitet, dadurch gewaschen, von übergerissener Säure befreit werden. Da das Eisensulfür des Handels (Schwefeleisen) meistens etwas unverändertes Eisen enthält, dann dem damit entwickelten Wasserstoffsulfidgas auch Wasserstoffgas beigemengt ist, so verwendet man besser zur Darstellung eines ganz reinen Wasserstoffsulfids Barium- oder Calciumsulfid, oder auch Antimontrisulfid (Grauspiessglanzerz), zersetzt sie gepulvert mit mässig verdünnter Salzsäure.

Nach Kubel's Untersuchungen ist dem mit arsenhaltigem Eisensulfür und arsenhaltiger Schwefelsäure oder Salzsäure entwickelten Wasserstoffsulfidgas stets etwas Wasserstoffarsenidgas, AsH_3, beigemengt. Auch nach Myers können Wasserstoffsulfid und Wasserstoffarsenid bei gewöhnlicher Temperatur neben einander bestehen; es soll letzteres aber nicht aus dem arsenhaltigen Eisensulfür, sondern nur aus den angewandten arsenhaltigen Säuren in der Weise entstehen, dass Wasserstoffsulfidgas zunächst aus dem Arsentrioxyd oder Arsentrichlorid der Säuren Arsentrisulfid erzeuge und dieses nun durch den in Folge des Gehalts des Eisensulfürs an metallischem Eisen sich entwickelnden Wasserstoff in Wasserstoffarsenidgas umgewandelt werde. In der That entwickelt Wasserstoff in statu nascendi aus frisch gefälltem Arsentrisulfid Wasserstoffarsenid neben Wasserstoffsulfid, während allerdings compactes, vorher geschmolzenes Arsentrisulfid durch nascirenden Wasserstoff nicht zerlegt wird. Otto meint, dass ein Wasserstoffarsenidgas enthaltendes Wasserstoffsulfidgas auch aus arsenhaltigem Eisensulfür entsteht, wenn letzteres das Arsen als Arseneisen enthält, denn dieses wird durch Säuren leicht zersetzt.

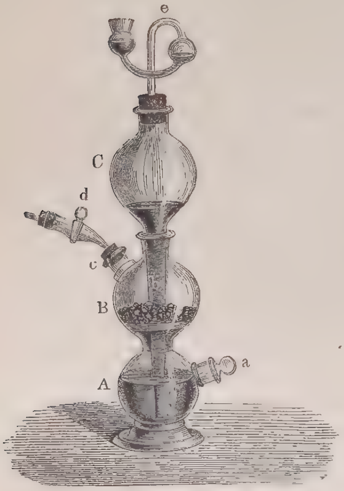
Die Bildung von Wasserstoffarsenidgas neben Wasserstoffsulfidgas kommt namentlich sehr in Betracht bei Verwendung des Wasserstoffsulfidgases bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen, für die ein arsenhaltiges Wasserstoffsulfidgas absolut nicht anwendbar ist. Kommen nämlich in der mit dem Gase zu behandelnden Flüssigkeit oxydirend wirkende Stoffe, wie z. B. freies Chlor, oder leicht reducirbare Metalloxyde und Chloride (Antimonchlorid, Kupferchlorid) vor, so resultirt auch bei sonstiger Abwesenheit von Arsen ein arsenhaltiger Niederschlag, sobald das Gas Wasserstoffarsenid enthielt. Für solchen Zweck ist daher das Wasserstoffsulfidgas aus ganz arsenfreiem Material darzustellen; Mohr empfiehlt reines Wasserstoffsulfidgas aus Bariumsulfid, Otto aus Calciumsulfid mittelst reiner Salzsäure zu entwickeln. Das Calciumsulfid stellt man zu diesem Zweck dar, indem man 7 Th. entwässerten Gyps (Calciumsulfat), 3 Th. Kohlenpulver und 1 Th. Mehl mit Wasser zum dicken Teig anstösst, daraus Kugeln formt, diese nach völligem Austrocknen bei starker Hellrothgluth in einem Kohlenfeuer glüht. Bringt man diese Kugeln in groben Stücken in eine zweihalsige Woulff'sche Flasche, übergiesst sie mit wenig Wasser und lässt dazu aus einem mittelst eines Korks in dem einen Hals der Flasche angebrachten Tropftrichter tropfenweis reine Salzsäure fliessen, so erhält man einen gleichmässigen Strom von Wasserstoffsulfidgas, das mit Wasser gewaschen rein sein muss:

$$\begin{aligned} CaSO_4 + C_2 &= CaS + 2CO_2, \\ CaS + 2HCl &= CaCl_2 + H_2S. \end{aligned}$$

Ein für Wasserstoffsulfidentwicklung brauchbarer Apparat ist von Kipp empfohlen, Fig. 121. Er besteht aus zwei mit einander verbundenen Glaskugeln *A* und *B*, die das Rohr *b* mit der Kugel *C* aufnehmen. Auf eine Kautschukscheibe in Kugel *B* wirft man durch Röhre *c* haselnussgrosse Stücke Eisensulfür und verschliesst die Oeffnung mit einem das Hahnrohr *d* enthaltenden Kautschukkork. Durch die Oeffnung in *C* giesst man verdünnte Schwefelsäure, bis die Kugel etwa zu $^2/_3$ gefüllt ist, öffnet den Hahn *d*, damit die Säure nach *A* und von da nach *B* an das Eisensulfür gelangen kann, worauf alsdann die Gasentwicklung beginnt und das Gas durch *d* abgeleitet werden kann.

Schliesst man den Hahn *d*, so drückt das Gas die Flüssigkeit aus *B* nach *A* und die Gasentwicklung hört auf, um beim Oeffnen von *d* erst wieder zu beginnen; dies muss anfangs wiederholt geschehen, um ein luftfreies Gas zu erhalten. Damit aus *C* kein Gas entweicht, ist die Oeffnung mit einem hydraulischen Verschluss *e* mit Kalilauge versehen; *a* dient zum Ausgiessen der entstandenen Eisenvitriollösung aus *A*.

Fig. 121.



Wasserstoffsulfid ist ein farbloses, nach faulen Eiern riechendes, süsslich schmeckendes Gas von 1·1749 (Bunsen), 1·191 (Gay-Lussac) spec. Gewicht; 1 l wiegt bei 15° und 760 mm Barometerstand 1·448 g. Es muss über warmem Wasser, nicht über Quecksilber aufgesammelt werden, weil es mit letzterem wie mit vielen anderen Metallen direct Sulfide bildet. Auf den thierischen Organismus wirkt es giftig, veranlasst beim Einathmen zuerst Ohnmacht, dann Erstickung, Tod; namentlich sind Vögel, Hunde, Pferde sehr empfindlich gegen dieses Gas. Gegengift ist Chlor, welches mit Luft verdünnt aus Chlorkalk mittelst Essigs entwickelt eingeathmet werden muss, das schädliche Gas unter Bildung von Wasserstoffchlorid unter Abscheidung von Schwefel zersetzt.

Ist in Wasser, mehr noch in Weingeist löslich. 1 Vol. Wasser nimmt nach Schönfeld unter 760 mm Barometerstand

bei	0°	=	4·370	Vol.	Wasserstoffsulfidgas
„	5	=	3·965	„	„
„	10	=	3·585	„	„
„	15	=	3·232	„	„
„	20	=	2·905	„	„
„	25	=	2·604	„	„

auf, 1 Vol. Weingeist nach Carius unter demselben Barometerstand

bei 0° = 17·891 Vol. Wasserstoffsulfidgas
„ 5 = 14·776 „ „
„ 10 = 11·992 „ „
„ 15 = 9·539 „ „
„ 20 = 7·415 „ „
„ 25 = 5·623 „ „

Wasserstoffsulfidgas verbrennt beim Entzünden an der Luft zu Wasser und Schwefeldioxyd, bei Luftmangel auch unter Schwefelabscheidung; bei Luftabschluss erhitzt aber zerlegt es sich bei 400° in Schwefel und Wasserstoffgas, dessen Volumen dem des ursprünglichen Gases gleich ist. Dagegen wird es bei gewöhnlicher Temperatur durch den Druck von 17 Atmosphären zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit condensirt, die bei — 61·8° siedet, bei — 85° fest, eisähnlich wird, schon von Faraday 1823 dargestellt worden ist.

Alle oxydirend wirkenden Körper, Chlor, Salpetersäure, Chlorsäure, selbst concentrirte Schwefelsäure, Eisenchlorid zersetzen das Gas unter Abscheidung von Schwefel, ebenso schweflige Säure unter gleichzeitiger Bildung von Wasser ($2\,H_2S + H_2SO_3 = 3\,H_2O + S_3$).

Zu erkennen ist Wasserstoffsulfid leicht an seinem eigenthümlichen Geruch, ferner daran, dass es ein mit Bleiacetatlösung, besser alkalischer Bleilösung, getränktes Papier wegen Bildung von Bleisulfid schwärzt, eine mit wenig Natronlauge alkalisch gemachte Nitroprussidnatriumlösung unter Bildung von Natriumsulfid vorübergehend violett bis roth, eine mit Salzsäure vermischte Ammoniummolybdatlösung unter Reduction zu Molybdänmolybdat blau färbt.

Zur quantitativen Bestimmung des Wasserstoffsulfids in einer Flüssigkeit wird sie mit einer ammoniakalischen Silberchloridlösung versetzt, oder um es in einem Gasgemisch zu bestimmen, wird dieses durch solche Silberlösung hindurchgeleitet; die Lösung mit dem ausgeschiedenen Silbersulfid wird nach dem Erwärmen filtrirt, der Niederschlag auf einem gewogenen Filter erst mit ammoniakhaltigem Wasser, dann mit Weingeist gewaschen, darauf getrocknet und gewogen: 100 Gew.-Th. Silbersulfid = 13·71 Gew.-Th. Wasserstoffsulfid. Auch maassanalytisch ist Wasserstoffsulfid in Lösung zu bestimmen, wie S. 329 angegeben; auf die Zersetzung des Wasserstoffsulfids durch Jod (s. S. 249) und der Eigenschaft des Jods mit Stärkmehl blaues Jodstärkmehl zu bilden, gründet sich folgende Bestimmung:

100 cbcm der Wasserstoffsulfid enthaltenden Flüssigkeit (die event. mit Wasser verdünnt werden muss, so dass darin nicht über 0·05 Proc. Wasserstoffsulfid ist) wird mit etwas dünnem Stärkmehlkleister versetzt und dazu so lange $^1/_{10}$-Normaljodlösung*) aus einer Bürette zugetropft, bis die gut umzurührende Mischung bleibend blau erscheint, also alles Wasserstoffsulfid zersetzt, und freies Jod vorhanden ist; 1 cbcm $^1/_{10}$-Normaljodlösung = 0·0017 g Wasserstoffsulfid.

Wasserstoffsulfid wird als Gas und als wässrige Lösung (Schwefelwasserstoffwasser) bei analytischen Untersuchungen, namentlich als Reagens zur Nachweisung solcher Metalle in ihren Lösungen angewendet, deren Schwefelverbindungen in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich sind. Es wird eine Lösung von Kaliumchlorid durch Wasserstoffsulfid nicht zersetzt, da Kaliumsulfid, welches entstehen müsste, in Wasser, aber auch in der dabei gleichzeitig entstehenden Salzsäure löslich ist. Es wird eine Lösung von Eisenoxydulsulfat gleichfalls durch Wasserstoffsulfid nicht zersetzt, weil das entstehen könnende Eisensulfür zwar in Wasser unlöslich, aber in der dabei frei werdenden Schwefelsäure löslich ist. Dagegen wird Wasserstoffsulfid aus einer Kupfersulfatlösung sogleich Kupfersulfid als schwarzen Niederschlag ausscheiden, da dieses weder in Wasser, noch in der frei werdenden Schwefelsäure löslich ist. Darnach lassen sich die Metalle in Gruppen zusammenstellen, welche durch Wasserstoffsulfid unter allen Umständen, oder unter gewissen Bedingungen, oder gar nicht nachgewiesen werden können:

1) In Metalle, die aus ihren Lösungen durch Wasserstoffsulfid als Sulfide auch bei Gegenwart von Säuren, wie Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, gefällt werden (As, Sb, Sn, Au, Pt, Hg, Pb, Cu, Bi, Ag, Cd), z. B. aus Antimontrichloridlösung fällt Antimontrisulfid:

$$2\,SbCl_3 + 3\,H_2S = Sb_2S_3 + 6\,HCl.$$

2) In Metalle, die nur aus ihren alkalischen oder ammoniakalischen Lösungen durch Wasserstoffsulfid, oder aus ihren neutralen Lösungen durch Ammoniumhydrosulfid als Sulfide, zum Theil auch als Hydroxyde gefällt werden (Co, Ni, Fe, Ur, Mn, Zn, Al, Cr), z. B. aus ammoniakalischer Zinksulfatlösung

---

*) 12·7 g Jod werden nebst etwa 18 g Kaliumjodid in Wasser zu 1 l gelöst.

fällt Zinksulfid, aus Aluminiumchloridlösung fällt Aluminiumhydroxyd:

$$Zn(O\_NH_4)_2 + 3H_2S = ZnS + 2H_4O + 2NH_4HS;$$
$$AlCl_6 + 6NH_4HS + 6H_2O = Al(OH)_6 + 6H_2S + 6NH_4Cl.$$

3) In Metalle, die weder aus neutralen, noch sauren oder alkalischen Lösungen wegen der Löslichkeit ihrer Sulfide in Wasser gefällt werden; dahin gehören die Alkali- und Erdalkalimetalle (K, Na, Li und Ba, Sr, Ca, Mg).

Wasserstoffsupersulfid, H_2S_2, $= (SH)_2$. Wird in der Pharmacie nicht angewendet, ist von Scheele entdeckt, von Berthollet untersucht, lange für Wasserstoffpentasulfid, H_2S_5, angesehen, von Thénard als dem Wasserstoffsuperoxyd analog zusammengesetztes Wasserstoffdisulfid erkannt. Sein Schwefelgehalt ist jedoch oft viel grösser, weil es sich leicht in Wasserstoffsulfid und Schwefel zersetzt, letzterer sich im Supersulfid löst. Es entsteht nicht beim Einwirken von Schwefel auf Wasserstoffsulfid, wohl aber scheidet es sich beim Eingiessen einer concentrirten wässrigen Lösung von Kalium-, Natrium- oder Calciumpentasulfid in überschüssige Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure als schwere, blassgelbe Flüssigkeit aus, welche von der sauren Lösung getrennt stechend riecht, allmälig sich in Wasserstoffsulfid und Schwefel zersetzt, in Kohlenstoffsulfid leicht, in Weingeist schwer löslich ist. Es bleicht organische Farbstoffe, reducirt Gold- und Silberoxyd zu Metallen oft unter Entzündung.

Es existirt noch ein Wasserstofftrisulfid, H_2S_3, von dem eine Verbindung mit Strychnin von Hofmann dargestellt worden ist.

Mit Chlor verbindet sich der Schwefel direct zu

S_2Cl_2 Schwefelchlorür,
SCl_2 Schwefelchlorid,
SCl_4 Schwefeltetrachlorid,

von denen das erste die beständigste, das letzte die unbeständigste Verbindung ist, keins in der Pharm. germanica aufgenommen ist.

Schwefelchlorür, Sulfur chloratum, S_2Cl_2, $=(SCl)_2$. Entsteht beim Einwirken von trocknem Chlor auf erwärmte Schwefelblumen. Zu seiner Darstellung leitet man Chlorgas erst durch concentrirte Schwefelsäure, die sich in einer zweihalsigen Waschflasche befindet, dann durch ein mit geschmolzenem Calciumchlorid gefülltes Glasrohr, und so gut getrocknet durch den

Tubulus einer halb mit trocknen Schwefelblumen gefüllten Retorte. Das Chlorzuleitungsrohr muss bis auf den Boden der Retorte unter die Schwefelblumen tauchen, darf nicht zu enge sein, die Retorte ist mit einer tubulirten Vorlage zu verbinden, in deren Tubulus ein längeres Glasrohr zum Fortleiten von überschüssigem Chlor steckt, sie muss mit Wasser gekühlt werden. Der Schwefel, welcher anfangs gelinde, späterhin stärker erhitzt werden muss, geht allmälig in eine braungelbe Flüssigkeit über, die zum Theil überdestillirt; ist nun zu ihr, einer Lösung von Schwefel in Schwefelchlorür, unter Erwärmen noch eine Zeit lang Chlor geleitet, so wird die Chlorentwicklung unterbrochen, das Destillat mit dem Retorteninhalt vereinigt, das Ganze mit eingesenktem Thermometer rectificirt und das bei 138° übergehende Destillat als reines Chlorür für sich gesammelt.

Rothgelbes, unangenehm erstickend riechendes Oel von 1·62 (1·7 bei 0°) spec. Gewicht, das bei 138° siedet. Es wird durch Wasser in Wasserstoffchlorid, Schwefeldioxyd und Schwefel zerlegt ($2\,S_2Cl_2 + 2\,H_2O = 4\,HCl + SO_2 + 3\,S$); löst leicht bis zu 66 Proc. Schwefel auf, wird deshalb mit Vortheil zum Imprägniren gewisser Stoffe mit Schwefel verwendet; Lösungen von Schwefel in Schwefelchlorür dienen zum Vulkanisiren des Kautschuks.

Das Präparat muss die angegebenen physikalischen Eigenschaften besitzen, darf nicht sauer reagiren, was sonst von seiner Zersetzung mit Wasser herrühren könnte, und muss ohne Schwefel zu hinterlassen überdestilliren.

Schwefelchlorid, SCl_2, entsteht aus dem Chlorür, wenn es bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlor gesättigt und dessen Ueberschuss daraus durch Hindurchleiten von trocknem Kohlendioxydgas entfernt wird. Es ist ein braunrothes Oel von 1·62 spec. Gewicht, das mit Arsentrichlorid, auch mit Aethylen Verbindungen eingeht, bei 64° zu sieden beginnt, dabei sich aber in Chlor und Schwefelchlorür zersetzt. Mit Wasser zersetzt es sich in Wasserstoffchlorid, Schwefeldioxyd und Schwefel ($2\,SCl_2 + 2\,H_2O = 4\,HCl + SO_2 + S$). Wird in der Pharmacie ebenso wenig gebraucht wie

Schwefeltetrachlorid, SCl_4, das beim Einwirken von trocknem Chlor auf die bis $-22°$ abgekühlten vorher genannten Verbindungen entsteht, eine leicht bewegliche gelbbraune Flüssigkeit ist, die schon unter 0° Chlor entwickelt, sich mit Wasser unter Bildung von schwefliger Säure und Abscheidung von wenig Schwefel zersetzt (Michaelis und Schifferdecker).

Mit Jod lässt sich Schwefel in jedem Verhältniss zusammenschmelzen, aber die erkaltete Schmelze ist nicht gleichmässig zusammengesetzt, meistens unten jodreicher als oben, nicht als eine bestimmte Verbindung beider Elemente aufzufassen. Ein in der Pharm. germanica aufgenommenes und als

Jodschwefel, Sulfur jodatum bezeichnetes Präparat wird durch Schmelzen eines Gemenges von 1 Th. Schwefelblumen und 4 Th. zerriebenem Jod in einem Glaskolben bis zum Entstehen einer gleichmässigen Masse gewonnen und nach dem Erkalten zu Pulver zerrieben. Es ist ein metallisch glänzendes, schwarzgraues Pulver, das beim Erhitzen vollständig flüchtig sein muss, nach seiner Bereitungsweise als Schwefeljodür, $S_2 J_2$, angesehen werden könnte:

$$\underbrace{S_2}_{\substack{64\\(1)}} + \underbrace{J_2}_{\substack{254\\(4)}} = \underbrace{S_2 J_2}_{318}$$

Allein reines Schwefeljodür ist es nicht. Dieses bildet sich jedoch nach Guthrie bei freiwilligem Verdunsten einer Mischung von Schwefelchlorür und Aethyljodür ($S_2 Cl_2 + 2\,C_2 H_5 J = S_2 J_2 + 2\,C_2 H_5 Cl$) in tafelförmigen Krystallen, und ein Schwefelhexajodid, $S J_6$, scheidet sich in metallisch glänzenden, grauschwarzen Krystallen aus, wenn nach Landolt eine Lösung von Schwefel und Jod in Kohlenstoffsulfid freiwillig verdunstet; letztere Verbindung verliert an der Luft allmälig alles Jod.

Mit Brom ist nur eine Verbindung des Schwefels bekannt, Schwefelbromür, $S_2 Br_2$; es entsteht beim Lösen von 1 Th. Schwefel in 2·5 Th. Brom, ist eine bei 200° nicht unzersetzt siedende rubinrothe Flüssigkeit, die wenig beständig ist; eine Schwefelverbindung des Fluors, ein schweres farbloses Gas, das an der Luft raucht, ist von Gore beobachtet, noch nicht untersucht.

Mit Sauerstoff findet sich Schwefel in vier Oxyden verbunden, es sind sieben zweibasische Oxysäuren desselben bekannt, von denen zwei aus den beiden mittleren Oxyden durch Wasseraufnahme entstehen. Die zu den übrigen fünf Säuren gehörenden Sauerstoffverbindungen kennt man nicht, auch ist eine der Säuren, die Thioschwefelsäure, bisher nicht isolirt worden. Die Namen dieser Säuren sind nach dem griechischen Worte *Θειον*, Schwefel, gebildet unter Benennung der Anzahl der im Molekül vorkommenden Schwefelatome mit den griechischen Namen μόνος, allein, δις, zweimal, τρίς, dreimal, τετράκις, viermal, und unter Anhängung der Silben „ige“ an die Namen solcher Säuren, welche bei gleichem Schwefelgehalt die geringere Anzahl Sauerstoffatome enthalten:

S_2O_3 Schwefelsesquioxyd	—
SO_2 Schwefeldioxyd	$(OH)_2SO$ Schweflige Säure, monothionige Säure
SO_3 Schwefeltrioxyd	$(OH)_2SO_2$ Schwefelsäure, Monothionsäure
—	H_2SO_2 Unterschweflige oder hyposchweflige Säure
—	$OH.SH.SO_2$ Thioschwefelsäure, dithionige Säure
—	$(OH)_2S_2O_4$ Unterschwefelsäure, Dithionsäure
—	$(OH)_2S_3O_4$ Trithionsäure
—	$(OH)_2S_4O_4$ Tetrathionsäure.
S_2O_7 Ueberschwefelsäure.	—

Von diesen Verbindungen ist nur die Schwefelsäure und eine Reihe ihrer Salze officinell, auch die Lösung von Schwefeltrioxyd in Schwefelsäure.

Schwefelsesquioxyd, S_2O_3, von R. Weber entdeckt, entsteht bei langsamem Eintragen von trocknem Schwefel in flüssiges Schwefeltrioxyd, ist eine bläulichgrüne, zerreibliche, krystallinische Masse, die bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei erhöhter schneller in Schwefeldioxyd und fein vertheilten Schwefel zerfällt, mit Wasser keine besondere Säure, sondern schweflige Säure, Schwefelsäure und Thioschwefelsäure giebt, von denen letztere sogleich Schwefel abscheidet.

Schwefeldioxyd (Schwefligsäureanhydrid), SO_2. Ist als Verbrennungsproduct des Schwefels seit den ältesten Zeiten bekannt, wurde lange für Schwefelsäure gehalten, bis Stahl es für ein Mittelglied zwischen Schwefel und Schwefelsäure erklärte und phlogistisirte Vitriolsäure nannte. Erst 1775 ist es von Pristley als eine besondere gasförmige Säure erkannt worden.

Es kommt nicht selten, oft in grosser Menge, als Verbrennungsproduct des Schwefels in vulkanischen Gasen vor; seine Bildung erfolgt ebenso wohl aus Schwefel durch Sauerstoffzufuhr, als aus der höheren Sauerstoffverbindung des Schwefels, dem Trioxyd und der ihm entsprechenden Schwefelsäure, durch Sauerstoffwegnahme. Beim Erhitzen auf etwa 260° verbrennt Schwefel sowohl in Luft wie im Sauerstoffgase zu Dioxyd, welches gleichen Raum wie das verbrauchte Sauerstoffgas einnimmt; beim Erhitzen gewisser Metallsulfide an der Luft, beim Rösten von natürlich vorkommendem Schwefelkies oder Kupferkies oxydirt sich ein Theil ihres Schwefels zu Dioxyd und wenig Trioxyd ($FeS_2 + O_2 = FeS + SO_2$); es entsteht beim Glühen eines Gemenges von Schwefel und gewissen Metalloxyden, z. B. Kupferoxyd oder Braunstein ($S_2 + 2\,CuO = CuS + SO_2$); ($S_2 + MnO_2 = MnS + SO_2$). Durch Reduction der Schwefelsäure bildet es sich: beim Erhitzen der concentrirten Säure mit Schwefelpulver, oder gewissen Metallen wie Kupfer, Silber, Quecksilber, oder mit Kohle, dann freilich neben Kohlendioxyd:

$$\begin{aligned} 2\,H_2SO_4 + S &= 3\,SO_2 + 2\,H_2O, \\ 2\,H_2SO_4 + Cu &= SO_2 + CuSO_4 + 2\,H_2O, \\ 2\,H_2SO_4 + C &= 2\,SO_2 + CO_2 + 2\,H_2O. \end{aligned}$$

Schwefeltrioxyd zerlegt sich in Dioxyd und Sauerstoff, wenn es gasförmig durch glühende Röhren geleitet wird ($2\,SO_3 = 2\,SO_2 + O_2$); beim Glühen mancher Metallsulfate, beim Zusammenschmelzen und Glühen vieler Metallsulfate mit Schwefel tritt Dioxyd auf, z. B. beim Glühen von Eisenvitriol, oder Calciumsulfat mit Schwefel:

$$\begin{aligned} 2\,FeSO_4 &= FeO_3 + SO_3 + SO_2; \\ CaSO_4 + S_2 &= CaS + 2\,SO_2. \end{aligned}$$

Das für Schwefelsäurefabrikation viel gebrauchte Schwefeldioxyd wird gewöhnlich durch Rösten von Schwefel- oder Kupferkiesen, seltener durch Verbrennen von Schwefel gewonnen; für andere Zwecke wird es am besten aus concentrirter Schwefelsäure dargestellt. Zu dieser werden in einem Glaskolben soviel Kupferspäne oder Stückchen von Kupferblech gesetzt, dass sie aus der Säure herausragen; es wird der Glaskolben mit Gasleitungsrohr versehen bis zur Entwicklung des Dioxydgases stark, dann mässiger erhitzt, und damit bis zum Aufhören der Gasentwicklung fortgefahren. Da das Schwefeldioxydgas schwerer als Luft ist, so kann man es in aufrecht stehenden Cylindern ansammeln, wenn man es bis auf deren Boden leitet und durch das Gas selbst die Luft aus den Cylindern verdrängt, sonst muss es über Quecksilber unter einer Glocke angesammelt werden, da es von Wasser nicht wenig aufgenommen wird. Soll es flüssig werden, so lässt man es durch eine U-förmig oder schlangenförmig gewundene Glasröhre treten, die von aussen mit einer Mischung von Salz und Eis, oder von Schnee, Salz und Weingeist stark abgekühlt ist; das in ihr sich ansammelnde flüssige Dioxyd wird in gleichfalls in Eis stehende Glasröhren gebracht, diese werden noch während sie in Eis stehen zugeschmolzen.

Soll Schwefeldioxyd in Wasser geleitet werden, so lässt es sich vortheilhaft durch Erhitzen eines breiförmigen Gemenges von concentrirter Schwefelsäure mit Holzkohlenpulver gewinnen. Das dabei gleichzeitig auftretende Kohlendioxyd wird vom Wasser nicht aufgenommen, durch das Schwefeldioxyd verdrängt, so dass also das Wasser nur schweflige Säure enthält.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist Schwefeldioxyd ein farbloses, eigenthümlich erstickend riechendes Gas von 2·211 spec. Gew., nicht athembar, nicht zu entzünden; es unterhält die Verbrennung anderer Körper im Allgemeinen nicht, obgleich darin einige, wie z. B. erhitztes Bleisuperoxyd unter Erglühen zu Bleisulfat, Eisenpulver zu Sulfid und Oxyd verbrennen. Nur bei Gegenwart und unter Zersetzung von Wasser wirkt es auf organische Farbstoffe bleichend, dabei entstehen Schwefelsäure und Wasserstoff, von denen letzterer die Farbstoffe zersetzt oder sich mit ihnen vereinigt. Lange schon wird es zum Bleichen von Wolle, Stroh, Seide verwendet, auch zum Entchloren mit Chlor gebleichter Stoffe, da es durch Chlor bei Gegenwart von Wasser in Schwefelsäure verwandelt wird ($SO_2 + Cl_2 + 2 H_2O = H_2SO_4 + 2 HCl$). Es lässt sich durch 3 Atm. Druck bei gewöhnlicher Temperatur, ohne Druck durch Abkühlung auf — 20° zu einer farblosen, beweglichen, bei — 8° siedenden Flüssigkeit von 1·491 spec. Gew. verdichten, die über — 8° rasch verdunstet und dabei soviel Wärme bindet, dass sie auf — 50° erkaltet und theilweis zu einer schneeartigen Masse erstarrt.

Mittelst einer Linse gesammeltes Sonnenlicht zersetzt nach Tyndall Schwefeldioxyd unter Abscheidung von fein vertheiltem Schwefel; bei anhaltendem Durchschlagen elektrischer Funken geht es in Schwefel und Schwefeltrioxyd über; ist es mit $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff gemengt, so entsteht daraus Schwefeltrioxyd bei langem Einwirken des elektrischen Funkenstromes. Mit trocknem Sauerstoff verbindet es sich nicht, auch nicht wenn es mit Luft gemengt durch glühende Röhren streicht; allein wird ein solches Gemenge über erhitztes fein vertheiltes Platin, nach Scheurer-Kestner auch nur über erhitztes Eisenoxyd geleitet, so entsteht Trioxyd. Durch Chlor, Jod, Brom wird es bei Gegenwart von Wasser, ebenso durch Salpetersäure und Ueberschwefelsäure zu Schwefelsäure oxydirt. Mit Wasserstoffsulfid zersetzt es sich in wässriger Lösung, es entstehen Schwefel und Wasser (S. 379).

Auf viele chemische Verbindungen wirkt es reducirend, während es selbst zu Trioxyd oder Schwefelsäure oxydirt wird: Es fällt aus heisser Quecksilberchloridlösung beim Erwärmen Quecksilberchlorür, verwandelt Arsensäure in Arsentrioxyd, Chromsäure in Chromoxyd.

Von Wasser und Weingeist wird Schwefeldioxyd in verschiedener Menge je nach Temperatur aufgenommen; es absorbirt

1 Vol. Wasser von 10° = 51·3 Vol. Schwefeldioxyd,
1 „ „ „ 20° = 36·2 „ „

diese wässrige Lösung des Gases enthält

Schweflige Säure, H_2SO_3, $= (OH)_2SO$, die nur in wässriger Lösung bekannt ist; sie riecht wie Schwefeldioxyd, röthet Lackmuspapier, verliert beim Kochen Schwefeldioxyd, zersetzt sich im Licht allmälig, geht an der Luft leicht in Schwefelsäure über. Nach Anthon enthält die bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Säure bei 1·046 spec. Gew. = 9·54 Proc. Schwefeldioxyd. Als zweibasische Säure bildet sie saure und neutrale Salze, Sulfite, je nachdem 1 oder 2 ihrer Wasserstoffatome durch Metalle ersetzt sind. Die sauren Salze sind sämmtlich in Wasser löslich, von den neutralen lösen sich die Alkalisalze leicht, die übrigen Metallsalze schwer oder gar nicht. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen entwickeln sie Schwefeldioxyd, von schwefelsauren Salzen, Sulfaten, unterscheiden sie sich dadurch, dass das aus ihren neutralen Lösungen durch Bariumsalze gefällt werdende Bariumsulfit in Salzsäure löslich, das aus Sulfatlösungen ebenso gefällte Bariumsulfat in Salzsäure unlöslich ist. Salpetersäure verwandelt schweflige Säure und ihre Salze in Schwefelsäure resp. Sulfate; wird eine verdünnte wässrige schweflige Säure mit Salpetersäure erwärmt, so entwickelt sich sehr viel Stickoxydulgas, ist sie aber concentrirt, so tritt vorwiegend Stickoxydgas auf, das allerdings wieder durch schweflige Säure zu Stickoxydul reducirt wird (R. Weber). Beim Erhitzen der wässrigen Säure in zugeschmolzenen Röhren auf 170 bis 180° zersetzt sie sich unter Bildung von Wasserstoffsulfid, wird sie mit Metallen in Röhren eingeschlossen längere Zeit auf 200° erhitzt, so entstehen Metallsulfide (Geitner); Wasserstoff im Entstehungsmomente verwandelt sie gleichfalls in Wasserstoffsulfid, aber der beim Lösen von Zink oder Eisen in schwefliger Säure auftretende Wasserstoff verwandelt im Entstehungsmomente die schweflige Säure in unterschweflige Säure ($H_2SO_3 + H_2 = H_2SO_2 + H_2O$).

Zu erkennen ist Schwefeldioxydgas ausser an seinem eigenthümlichen Geruch daran, dass es einen mit Lösung von Quecksilberoxydulnitrat getränkten Papierstreifen wegen Reduction von Quecksilber schwärzt, einen mit Kaliumjodatlösung und Stärkmehlkleister getränkten Papierstreifen aber bläuet, weil es aus dem Salz Jod frei macht und dieses mit dem Stärkmehl Jodstärkmehl bildet ($2KJO_3 + 5SO_2 + 4H_2O = J_2 + 2KHSO_4 + 3H_2SO_4$). Gleiches Verhalten zeigt die wässrige schweflige Säure und eine Lösung ihrer Salze nach Zusatz von Schwefelsäure. Sehr geringe Mengen von schwefliger Säure lassen sich an dem daraus gebildeten Wasserstoffsulfidgas erkennen, das sich beim Mischen der sie enthaltenden Lösungen mit Zinkspänen und verdünnter Schwefelsäure entwickelt und eine mit wenig Natronlauge gemischte Nitroprussidnatriumlösung rothviolett färbt.

Die Bestimmung der schwefligen Säure in Lösungen lässt sich maassanalytisch nach Bunsen's Methode (S. 245) ausführen. Aus der Jodmenge, welche zur Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure unter Wasserzersetzung und Bildung von Wasserstoffjodid verbraucht wird, ist die Menge der schwefligen Säure oder des ihr entsprechenden Schwefeldioxyds zu berechnen. Nach der Gleichung

$$\underbrace{J_2}_{\substack{254\\(127)}} + \underbrace{H_2SO_3}_{\substack{82\\(41)}} + H_2O = H_2SO_4 + 2HJ$$

entsprechen 127 g Jod = 41 g schwefliger Säure, = 32 g Schwefeldioxyd. Wird aus einer Bürette $^1/_{10}$-Normaljodlösung (S. 380) zu 100 cbcm der mit etwas Stärkmehlkleister gemischten Lösung der schwefligen Säure gesetzt, bis sie nach gutem Umschütteln bleibend blau erscheint, so ist alle schweflige Säure zersetzt und aus der verbrauchten Anzahl cbcm Jodlösung die Menge der schwefligen Säure, resp. des Schwefeldioxyds in den angewandten 100 cbcm Lösung zu berechnen: 1 cbcm $^1/_{10}$-Normaljodlösung = 0·0127 g Jod, = 0·0041 g schweflige Säure, = 0·0032 g Schwefeldioxyd.

Schwefeltrioxyd (Schwefelsäureanhydrid), SO_3, $= O.SO_2$. Bildet sich nicht aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff allein, wohl aber, wenn das Gemenge beider Gase über schwach glühenden Platinschwamm oder platinirten Asbest geleitet wird, oder mit glühendem Eisen- oder Kupferoxyd in Berührung kommt. Es tritt unter den für die Schwefelsäurefabrikation gebrauchten gasigen Verbrennungsproducten der Schwefelkiese auf, wird aus Schwefelsäure durch Wasserentziehung mittelst Phosphorpentoxyds neben Metaphosphorsäure erhalten ($H_2SO_4 + P_2O_5 = SO_3 + HPO_3$). Beim Erhitzen von entwässertem Eisenoxydulsulfat (calcinirtem Eisenvitriol), oder von basischem Eisenoxydsulfat (geröstetem Eisenvitriol) entsteht Trioxyd neben zurückbleibendem Eisenoxyd (Caput mortuum):

$$2\,FeSO_4 = SO_3 + SO_2 + \text{₣e}O_3.$$

$$\alpha.\ 4\,FeSO_4 + O_2 = 2\,\text{₣e}(SO_4)_2O,$$

$$\beta.\ 2\,\text{₣e}(SO_4)_2O = 4\,SO_3 + 2\,\text{₣e}O_3.$$

Ein Destillationsproduct des nicht ganz vollständig entwässerten Eisenvitriols ist die sogenannte rauchende Schwefelsäure (S. 392), eine Lösung von Schwefeltrioxyd in Schwefelsäure. Aus ihr lässt sich Trioxyd am einfachsten durch Destillation gewinnen; es geht schon bei gelindem Erwärmen derselben über, sammelt sich in einer vorzulegenden trocknen, gut abzukühlenden Vorlage und erstarrt hier bald krystallinisch. Ganz rein ist es jedoch nach Weber nur durch wiederholtes Destilliren zu erhalten.

Reines Schwefeltrioxyd ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose Flüssigkeit von 1·94 spec. Gew. bei 16°, siedet bei 46°, erstarrt bei langsamer Abkühlung zu langen durchsichtigen, salpeterähnlichen Krystallen, welche bei 14·8° schmelzen. Gewöhnlich ist es nicht vollständig wasserfrei, erscheint dann in feinen, langen, undurchsichtigen, weissen, asbestartigen Nadeln, die wie das ganz reine Trioxyd begierig Feuchtigkeit aus der Luft aufnehmen und weisse Nebel bilden. Beim Hindurchleiten seines Dampfes durch glühende Röhren zerlegt es sich in 2 Vol. Schwefeldioxyd und 1 Vol. Sauerstoff (S. 385). In Wasser löst es sich zu Schwefelsäure unter Zischen und starker Erwärmung der Lösung.

Schwefelsäure, H_2SO_4, = $(OH)_2SO_2$. Sie ist wahrscheinlich schon Geber im 8. Jahrhundert, sicher Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert bekannt gewesen: denn letzterer spricht von der Bildung einer eigenthümlichen Säure beim Verbrennen eines Gemenges von Schwefel mit Salpeter und beschreibt die Darstellung einer Säure aus Eisenvitriol. Lange ist die Schwefelsäure nur durch Erhitzen dieses Salzes gewonnen, erst in der Mitte des vorigen Jahrhunderts durch Erhitzen eines

Gemenges von Schwefel und Salpeter bei Gegenwart von Wasser. Von Ward zu Richmond bei London wurde ein solches Gemenge zuerst in erhitzten eisernen Löffeln unter am Boden mit Wasser abgesperrten grossen Glasglocken verbrannt; Roëbuck und Garbett in Birmingham ersetzten diese 1746 durch aus Bleiplatten gebaute Kammern, errichteten 1749 eine Fabrik zu Prestonpans in Schottland, in der sie das Gemenge in einer Bleikammer entzündeten, die entstandene Säure von darin befindlichem Wassér absorbiren liessen, dann wieder Luft in die Kammer leiteten, eine neue Menge Schwefel mit Salpeter darin verbrannten, u. s. w. Die Säure hiess speciell „englische Schwefelsäure“; der Name wurde für alle in Bleikammern dargestellte Schwefelsäure beibehalten, obgleich sie bald nicht mehr ausschliesslich in England fabricirt wurde. Im Laufe der Zeit erlitt das Verfahren dadurch eine Verbesserung, dass man, statt Schwefel und Salpeter gemengt in einer Bleikammer unter Luftzutritt zu verbrennen, neben der Bleikammer in einem eigenen Ofen Schwefel verbrennen liess und das entstandene Schwefeldioxyd zugleich mit Luft, salpetrigen Dämpfen und Wasserdampf in die Kammer leitete; auch die Zahl der Kammern wurde vermehrt, sie wurden mit einander in Verbindung gesetzt, statt der periodischen Schwefelsäurefabrikation war eine continuirliche ermöglicht. Eine Fabrik, in welcher nach diesem Verfahren gearbeitet wurde, errichteten Kingscote und Walker 1772 in Battersea bei London, eine zweite 1783 in Eccles bei Manchester, in der sich 4 Bleikammern von je 4 qm und 4 andere von je 3·3 m Breite und 15 m Länge befanden.

Mit der Verbesserung der Fabrikationsmethode gingen vermehrte Production und Verwendung Hand in Hand und steigerten sich namentlich, als Berthollet 1788 Chlor als Bleichmittel anwenden lehrte, die Gewinnung desselben grosse Mengen Schwefelsäure erforderte. Bestehende Fabriken wurden vergrössert, neue errichtet, nicht nur in England, auch auf dem Continent, und als die Säure nun Verwendung zur Fabrikation von Soda, Superphosphaten fand, sie immer mehr in Gewerben und Künsten gebraucht wurde, als nach weiteren Verbesserungen in ihrer Fabrikation, nach Verwendung von Schwefelkies statt des theureren Schwefels zur Gewinnung des Schwefeldioxyds die Säure immer billiger dargestellt werden konnte, da nahm ihre Fabrikation bald die erste Stelle in der Grossindustrie ein; sie hat sie bis jetzt zu behaupten gewusst. Wie gross die Production von Schwefelsäure ist, lässt sich darnach ermessen, dass gegenwärtig allein in Grossbrittanien wöchentlich über 16 Mill. Kg fabricirt werden.

In der Natur kommt Schwefelsäure selten frei vor; im Wasser einiger Quellen ist sie gefunden, welche in vulkanischen Gegenden entspringen, im Wasser der Flüsse, welche durch solche Quellen gespeist werden, z. B. im Rio-Vinaigre, einem Flusse im südwestlichen Neugranada in der Nähe des Vulkanes Puracé, der $^1/_{1000}$ Schwefelsäure neben Salzsäure enthalten und täglich etwa 46000 Kg fortführen soll. Schwefelsäure ist in den Speicheldrüsen einiger Mollusken enthalten, im Speichel von Dolium galea sind 3·42 Proc. freie Säure gefunden. Weit häufiger kommt sie in der Natur in ihren Salzen, den schwefelsauren Salzen oder Sulfaten vor. Von diesen sind hervorzuheben: Calciumsulfat (Gyps), das oft grosse Lager bildet, häufig Steinsalzlager durchzieht, in Brunnen-, Quell-, Meerwasser und Soolen nicht selten gelöst vorkommt; Bariumsulfat (Schwerspath); Magnesiumsulfat (Bittersalz), das einen Hauptbestandtheil der meisten Bitterwässer bildet (S. 353); Kaliumsulfat, das im Pflanzen- und Thierorganismus enthalten in Aschen von Pflanzen und thierischen Stoffen häufig vorkommt, im Abraumsalz des Stassfurter Steinsalzlagers mit anderen Salzen vereinigt auftritt; basisches Aluminiumsulfat (Aluminit), Kalialaun u. a.

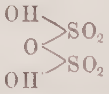
Schwefelsäure bildet sich ausser beim Lösen von Schwefeltrioxyd, ihrem Anhydrid, in Wasser, bei längerem Erhitzen von Schwefel mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 200°, beim Einwirken oxydirend wirkender Substanzen, wie Salpetersäure, Königswasser, Kaliumchlorat und Salzsäure, Chlor bei Gegenwart von Wasser auf Schwefel oder schweflige Säure; letztere wird schon bei längerem Aufbewahren ihrer wässrigen Lösung im Licht, oder bei erhöhter Temperatur unter Abscheidung von Schwefel, bei Luftzutritt durch Oxydation in Schwefelsäure verwandelt, und wird ein feuchtes Gemenge von Schwefeldioxyd und Sauerstoff oder Luft durch ein mit Platinschwamm gefülltes, schwach glühendes Rohr geleitet, oder auch nur mit lufttrocknem Platinmohr in Berührung gebracht, so entsteht Schwefelsäure. Aus den in der Natur vorkommenden Sulfaten hat sie noch nicht abgeschieden werden können, dass sie beim Erhitzen des Eisenvitriols entsteht, ist schon oben gesagt; das Salz wird nicht ganz entwässert destillirt, oder ein gerösteter Eisenvitriol, d. i. basisches Eisenoxydsulfat, erhitzt, und das dabei entwickelte Schwefeltrioxyd in vorgelegtes Wasser geleitet. Doch wird jetzt nur noch rauchende Schwefelsäure in dieser Weise dargestellt, zur Fabrikation von Schwefelsäure stets Schwefeldioxydgas verwendet, das gemeinschaftlich mit Luft und Wasserdampf der Einwirkung von Salpetersäure ausgesetzt wird.

Die Pharmacopoea germanica hat vier Schwefelsäuren aufgenommen:

a) Rauchende Schwefelsäure, Acidum sulfuricum fumans (Oleum vitrioli). — Sie wurde früher ausschliesslich auf dem Harz durch Destillation von Eisenvitriol gewonnen, von Nordhausen unter dem Namen „Nordhäuser Vitriolöl" versandt; da sie an der Luft Schwefeltrioxyd abgiebt, das mit dem Wasserdampf der Luft sich zu Schwefelsäure vereinigt, weisse Nebel bildet, heisst sie rauchende Schwefelsäure. Sie wird jetzt in Sachsen und Böhmen dargestellt, ist als Lösung von Schwefeltrioxyd in wechselnden Mengen Schwefelsäure aufzufassen, oder als Lösung von Pyroschwefelsäure oder Dischwefelsäure in Schwefelsäure; für erstere Ansicht spricht der Umstand, dass sie schon bei mässigem Erhitzen Schwefeltrioxyd abgiebt und Schwefelsäure hinterbleibt, für letztere die Erscheinung, dass aus ihr beim Abkühlen Pyroschwefelsäure krystallisirt. Letztere entsteht beim Austritt von 1 Mol. Wasser aus 2 Mol. Schwefelsäure, oder beim Lösen von 1 Mol. Schwefeltrioxyd in 1 Mol. Schwefelsäure, ist eine Anhydrosäure (S. 173):

$$2\,H_2SO_4 = H_2O + H_2S_2O_7;$$
$$SO_3 + H_2SO_4 = H_2S_2O_7;$$

schmilzt bei 35°, raucht stark an der Luft, zerfällt in höherer Temperatur in Trioxyd und Schwefelsäure; ihre Constitution ist durch die Formel



$$\begin{matrix} OH \\ O \\ OH \end{matrix} \begin{matrix} >SO_2 \\ >SO_2 \end{matrix}$$

auszudrücken; sie ist eine zweibasische Säure, einige ihrer Salze entstehen unter Wasseraustritt bei vorsichtigem Erhitzen saurer schwefelsaurer Salze, zerlegen sich aber bei starkem Erhitzen in Schwefeltrioxyd und Sulfate. In Wasser löst sie sich unter Wasseraufnahme als Schwefelsäure.

Früher wurde rauchende Schwefelsäure durch Glühen von nicht ganz entwässertem Eisenvitriol in thönernen Retorten gewonnen, wobei unter Entwicklung von Schwefeldioxydgas ein Gemenge von Schwefeltrioxyd und Schwefelsäure überging, Eisenoxyd hinterblieb ($4\,FeSO_4 + H_2O = 2\,SO_2 + SO_3 + H_2SO_4 + FeO_3$). Später wurde der Eisenvitriol vor der Destillation erst an der Luft geröstet und calcinirt, dadurch in basisches Eisenoxydsulfat verwandelt, dann in Retorten zum Glühen erhitzt (S. 389) und das dabei entweichende Schwefeltrioxyd in englische Schwefelsäure geleitet. Auch jetzt wird rauchende Schwefelsäure so dargestellt, daher ein Bleigehalt derselben, der in englischer Schwefelsäure nie fehlt. Es wird Schwefelkies (FeS_2) in Retorten erhitzt, um daraus Schwefel abzudestilliren, die Rückstände (Abbrände, FeS) bleiben an der Luft liegen, damit sie unter Sauerstoffaufnahme verwittern; darauf wird ihnen der gebildete Eisenvitriol ($FeSO_4$) mit Wasser entzogen, aus den Auszügen guter Eisenvitriol krystallisirt. Die Mutterlaugen davon werden zur Trockne verdampft, der Rückstand wird an der Luft geröstet und dann „Vitriolstein" genannt zur Destillation der rauchenden Schwefelsäure benutzt. Bei Verwendung solchen basischen Eisenoxydsulfats tritt Schwefeldioxydgas gar nicht auf, kann also entstehendes Schwefeltrioxyd nicht mechanisch mit fortführen, wie es bei Verwendung nicht gerösteten Eisenvitriols der Fall ist.

Die Zersetzung des Vitriolsteins erfolgt erst in hoher Temperatur, geschieht in 1 bis 1·5 Kg fassenden thönernen, röhrenförmigen Retorten, von denen eine grössere Anzahl reihenweise neben und über einander in einem sogenannten Galeerenofen liegen und durch ein gemeinschaftliches Feuer erhitzt werden. Jede Retorte steckt mit ihrem Halse in einer thönernen, röhrenförmigen, von aussen mit Wasser zu kühlenden Vorlage, in der sich englische Schwefelsäure befindet, und es wird so lange, meistens aus mehreren Retorten nach einander, Schwefeltrioxyd dazugeleitet, bis ihr Inhalt genügend rauchende Säure geworden ist. Der in den Retorten bleibende Rückstand ist Eisenoxyd, Colcothar, Caput mortuum genannt.

Neuerdings wird stark rauchende Schwefelsäure, wie sie namentlich zum Lösen von Indigo, in grossen Mengen zur Alizarinfabrikation verbraucht wird, nach einem von Winkler angegebenen Verfahren dargestellt. Ein Gemenge von Schwefeldioxyd und Sauerstoff, wie es durch Ueberleiten von Schwefelsäuredampf über glühende Ziegelstücke neben vorher zu absorbirendem Wasserdampf gewonnen wird, wird über glühenden Platinschwamm oder platinirten Asbest geleitet; beide Gase werden dabei zu Schwefeltrioxyd vereint, dieses in englische Schwefelsäure geleitet.

Rauchende Schwefelsäure ist selten farblos, meistens durch zerstörte organische Stoffe braun gefärbt, eine dicke, ölige Flüssigkeit von 1·86 bis 1·9 spec. Gew., die schon aus der Luft Wasser absorbirt und in Schwefelsäure übergeht, deshalb raucht (S. 392). Sie scheidet noch über 0° unter Zusammenziehung krystallinische Pyroschwefelsäure aus, beim Erkalten bis — 10° eine krystallinische Verbindung von Schwefeltrioxyd mit Schwefelsäure (SO_3, $3\,H_2SO_4$), welche bei 26° schmilzt. Sie giebt von 40 bis 50° an bis ungefähr 25 Proc. Trioxyd ab, während wasserfreie Schwefelsäure zurückbleibt.

Die rauchende Schwefelsäure des Handels ist öfter mit schwefliger Säure, Selen, Erden, Natriumsulfat verunreinigt, enthält die Verunreinigungen der englischen Schwefelsäure, mit der sie bereitet wurde und wird wie diese auf ihre Verunreinigungen geprüft.

b. **Rohe Schwefelsäure, Acidum sulfuricum crudum**, (Englische Schwefelsäure, Acidum sulfuricum anglicum). Sie wird fabrikmässig nach dem sogenannten englischen Verfahren aus Schwefeldioxyd dargestellt, welches gemeinschaftlich mit Luft, Salpetersäure und Wasserdämpfen in mit einander verbundenen, aus Bleiplatten gebaueten Kammern zusammentrifft. Ihre Bildung in den Bleikammern wird verschieden erklärt. Kommt nach **Peligot** Schwefeldioxyd mit Salpetersäure zusammen, so oxydirt letztere das erstere zu Schwefelsäure und wird dabei selbst zu Stickstoffdioxyd. Tritt dann zu letzterem Wasserdampf, so entstehen Salpetersäure und Stickoxyd, und während nun erstere nachströmendes Schwefeldioxyd wieder zu Schwefelsäure oxydirt, wird letzteres durch den Sauerstoff zugeleiteter Luft in Stickstoffdioxyd verwandelt. Dieses giebt von Neuem mit Wasserdampf Salpetersäure und Stickoxyd, der Process geht fort, so dass bei richtiger Leitung desselben fast nur Stickstoff der zugeleiteten Luft aus den Kammern entweicht, wasserhaltige Schwefelsäure in ihnen sich ansammelt. Es kann eine verhältnissmässig geringe Menge Salpetersäure eine grosse Menge Schwefeldioxyd in Schwefelsäure umwandeln:

$$\begin{array}{l}
\alpha.\ SO_2 + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO_2; \\
\beta.\ 3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO; \\
\qquad\qquad\qquad \text{Dazu} : SO_2 + O \\
\hline
\qquad\qquad\qquad \left.\begin{array}{r} H_2SO_4 + 3NO_2 \\ \text{Dazu} : H_2O \end{array}\right\} \text{wie } \beta.
\end{array}$$

Oder: Die Salpetersäure oxydirt bei Gegenwart von Wasser das Schwefeldioxyd zu Schwefelsäure, wird selbst dabei zu Stickoxyd, letzteres durch den Sauerstoff der Luft zu Stickstoffdioxyd, dieses durch Wasserdampf in Stickoxyd und Salpetersäure verwandelt, die eine neue Menge Schwefeldioxyd in Schwefelsäure überführt, u. s. f.

$$\begin{array}{l}
\alpha.\ 3SO_2 + 2HNO_3 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO; \\
\beta.\ 2NO + O_2 = 2NO_2; \\
\left.\begin{array}{r} \gamma.\ 3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO \\ \text{Dazu} : 3SO_2 + 2H_2O + O \end{array}\right\} \text{wie } \alpha \text{ und } \beta.
\end{array}$$

Eine andere Erklärung des Processes hat **Winkler** gegeben. Zuerst wird Schwefeldioxyd durch Salpetersäure zu Schwefelsäure oxydirt, dann bildet weiter zuströmendes Schwefeldioxyd direct mit dem aus Salpetersäure reducirten Stickstoffdioxyd unter dem Einflusse von Wasserdampf eine Verbindung von Schwefelsäure und Stickstofftrioxyd, die sich sogleich wieder in Schwefelsäure und Stickstofftrioxyd zersetzt. Letzteres giebt mit weiter zuströmendem Schwefeldioxyd bei Gegenwart von Wasserdampf Schwefelsäure und Stickoxyd, dieses wird durch den Sauerstoff der zugeleiteten Luft in Stickstoffdioxyd verwandelt, und tritt zu diesem abermals Wasser und Schwefeldioxyd, so beginnt der Process von Neuem:

$$\begin{array}{l}
\alpha.\ SO_2 + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO_2; \\
\beta.\ 2NO_2 + SO_2 + H_2O = H_2SO_4 + N_2O_3; \\
\gamma.\ N_2O_3 + SO_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2NO; \\
\qquad\qquad\qquad \text{Dazu} : \qquad O_2 \\
\hline
\qquad\qquad\qquad \left.\begin{array}{r} 2NO_2 \\ \text{Dazu} : SO_2 + H_2O \end{array}\right\} \text{wie } \beta.
\end{array}$$

Nach **Hasenclever** wird das Stickoxyd (γ) durch den Sauerstoff der Luft gleich in Stickstofftrioxyd verwandelt; das ist wahrscheinlich, da nach **Weber** Stickoxyd und Sauerstoff bei Gegenwart von Schwefelsäure selbst bei Sauerstoffüberschuss nicht wie sonst Stickstoffdioxyd, sondern Stickstofftrioxyd bilden, auch **Winkler** in den aus den Bleikammern tretenden Gasen vorwiegend Stickstofftrioxyd nachgewiesen hat. Wie aber der Process auch ist, sicher wird in den Bleikammern Stickoxyd wiederholt oxydirt, das Oxydationsproduct reducirt und die grösstmöglichste Ausbeute an Schwefelsäure gewonnen, wenn die verschiedenen Gase im richtigen Verhältniss in den Kammern zusammentreffen.

Tritt zu viel Schwefeldioxyd in die Kammern, so kann es nicht ganz oxydirt werden; tritt es zu heiss, oder zu wenig mit Luft verdünnt ein, so reducirt es Stickstoffdioxyd und Stickoxyd zu Stickoxydul und Stickstoff (Frémy, F. Kuhlmann), die beide für Schwefelsäurebildung nutzlos sind; bei zu wenig Schwefeldioxyd wird die Schwefelsäure der Kammern salpetersäurehaltig und das zu solcher Schwefelsäure später zutretende Schwefeldioxyd veranlasst die Bildung von Stickoxydul und Stickstoff (P. W. Hofmann). Tritt zu viel Luft in die Kammern, so werden darin die Gase durch den Stickstoff der Luft zu sehr verdünnt, es müssen grössere Gasmengen als nöthig ist aus den Kammern entweichen, sie entführen verhältnissmässig viel nutzbare Gase. Bei zu wenig Luft wird Stickoxyd nicht oxydirt, es entweicht unbenutzt. Wird zu viel Wasserdampf in die Kammern geleitet, so wird die entstehende Schwefelsäure zu verdünnt und verursacht grössere Concentrationskosten als sonst, es wird auch Stickstoffdioxyd und Stickoxyd in Stickoxydul verwandelt; fehlt es aber an Wasserdampf, so wird Stickstoffdioxyd nicht zersetzt, es entweicht und es bilden sich die sogenannten Bleikammerkrystalle, eine Nitrosulfonsäure, deren Zusammensetzung Weber durch die Formel $OH.O\_NO.SO_2$ ausdrückt. Sie entsteht nach der Gleichung:

$$2SO_2 + 2NO_2 + O + H_2O = 2OH.O\_NO.SO_2,$$

bildet sich bei regelrechtem Gange der Fabrikation nicht, zersetzt sich mit Wasserdampf in Schwefelsäure und salpetrige Säure:

$$OH.O\_NO.SO_2 + H_2O = H_2SO_4 + HNO_2,$$

kann daher, wenn sie in den Kammern entstanden ist, leicht wieder durch Zulassen von Wasserdampf entfernt werden.

Bei richtigem Zuleiten der Gase in die Kammern müsste der Theorie nach eine geringe Menge Salpetersäure eine unbegrenzte Menge Schwefeldioxyd in Schwefelsäure umwandeln; in der Praxis stellt sich aber heraus, dass ein Verlust der ersteren nicht zu vermeiden ist. Da mit der zuströmenden Luft stets $^4/_5$ ihres Volumens Stickstoff in die Kammern kommt und daraus wieder entweichen muss, so entweichen mit ihm trotz aller Vorrichtungen doch salpetrige Dämpfe, und da auch die Bildung von etwas Stickoxydul und Stickstoff nicht ganz zu vermeiden ist, so bedarf es bei der Fabrikation einer mässigen Zufuhr von Salpetersäure.

Das für Schwefelsäurefabrikation nothwendige Schwefeldioxyd wird jetzt weit seltener wie früher durch Verbrennen von Schwefel, viel häufiger durch Rösten von Schwefelkies, nur an einzelnen Orten durch Rösten von Kupferkies oder Zinkblende gewonnen. Grobkörnige Kiese, deren Schwefelgehalt gewöhnlich über 40 Procent beträgt, werden in Oefen mit beweglichen eisernen Roststäben, sogenannte Kilns, abgeröstet, die durch kleine Gewölbe von einander getrennt sind und bei unten verschlossenen Thüren von oben gefüllt werden; die nach dem Rösten hinterbleibenden Abbrände fallen nach Herausnahme der Rossstäbe in darunter liegende Kanäle. Feinkörnige Kiese werden in sogenannten Schüttöfen geröstet, in denen sie in einem hohen Schacht auf dreiseitige Prismen von feuerfestem Thon fallen, die mit einer Kante nach unten, einer Fläche nach oben gekehrt sind und so weit von einander stehen, dass der continuirlich von oben darauf fallende Feinkies von einem Prisma aufs andere fallen muss. Die Oefen werden anfangs mit Holz oder Kohlen geheizt, später liefert die Verbrennung des Schwefels die zur Röstung erforderliche Hitze. Zur Röstung von Feinkiesen werden auch Plattenöfen angewendet, die aus mehreren Etagen horizontal liegender Platten bestehen, auf denen der Feinkies 5 bis 8 cm hoch ausgebreitet wird. Die beim Betriebe der Stückkiesöfen entweichenden heissen Röstgase bestreichen den auf den Platten ausgebreiteten Feinkies und entschwefeln ihn unter Bildung von Schwefeldioxyd. Die Feinkiese werden in solchen Oefen auch wohl auf geneigten Platten ausgebreitet, die ein Rutschen derselben zulassen, wenn an ihren tiefsten Stellen mittelst einer in bestimmten Zeiträumen sich drehenden Walze Kiese fortgezogen werden.

Die in genügender und gleicher Menge in mehreren Oefen erzeugten Röstgase, welche hauptsächlich aus Schwefeldioxyd und Luft bestehen und durchschnittlich eine Temperatur von 340° besitzen, bedürfen vor ihrer weiteren Verwendung einer Abkühlung; sie werden deshalb erst durch einen gemeinschaftlichen Kanal geleitet, in dem sich beigemengte feste Substanzen als Flugstaub abscheiden, kommen dann in den sogenannten Glover-Thurm. Dieser ist aus Bleiplatten erbauet, hat 8 bis 10 m Höhe und 6 bis 10 qm Grundfläche, seine Wände sind innen mit feuerfesten Backsteinen ausgelegt; er ist mit groben Sandstein-, Feuerstein- oder Ziegelstücken angefüllt, zwischen denen die Röstgase aufsteigen, auf die von oben beständig Kammerschwefelsäure, oder aus dem Gay-Lussac'schen Thurm (s. unten) abfliessende nitrose Schwefelsäure rieselt. Die Säure vertheilt sich im Thurm, kommt so recht mit den unten in den Thurm eintretenden Röstgasen in Berührung, kühlt sie auf etwa 74° ab, und während sie selbst dabei concentrirter wird, gewöhnlich unten von 1·7 spec. Gew. abfliesst, treten die gekühlten Gase oben aus dem Thurm heraus. Bevor sie jedoch in die Bleikammern treten, von denen gewöhnlich drei von 900 bis 1500 cbm Rauminhalt mit einander verbunden und auf Holzgerüsten ruhend angewendet werden, werden sie mit Dämpfen von Salpetersäure beladen, welche durch Erhitzen einer Mischung von Chilisalpeter (Natriumnitrat) und Schwefelsäure von 1·75 spec. Gew. in 2 bis 3 Pfannen erzeugt werden. Dann erst treten die Gase durch einen Kanal in die erste Bleikammer, in welche zugleich Wasserdampf, oder Wasser in sehr fein vertheiltem Zustande als Wasserstaub eingeblasen wird; von dieser gelangen sie in die zweite, von der in die dritte Kammer, in die bei richtiger Leitung der Fabrikation kein Schwefeldioxyd, aber ein dunkelgelbes Gasgemisch eintritt. Ehe dieses jedoch aus der dritten und letzten Kammer in einen hohen Kanal gelangt, der für Zug im Kammersystem sorgt, muss es um alle darin enthaltenen salpetrigen Gase zurück zu behalten, den Gay-Lussac'schen Thurm passiren. Dieser ist 15 m hoch, besteht aus Bleiplatten, ist innen 11 m hoch mit glasirten, feuerfesten Backsteinen bekleidet und bis 9 m hoch mit Koaksstücken gefüllt, auf die von oben aus einem Behälter ein feiner Regen Schwefelsäure von 1·75 spec. Gewicht träufelt; in dieser lösen sich die gasförmigen Oxyde des Stickstoffs auf, so dass schliesslich nur Stickstoff der Luft mit etwa 6 Proc. Sauerstoff entweicht. Die unten abfliessende nitrose Säure wird in Cisternen gesammelt und von da in einen gusseisernen Kessel geleitet durch Luftdruck auf den Gloverthurm gehoben, wo sie zur Kühlung der Röstgase dient (s. oben).

Die geeignetste Temperatur für Bildung von Schwefelsäure in den Bleikammern ist 94°, die darin darzustellende Schwefelsäure darf nicht über 1·55 spec. Gew., = 51° Baumé, = 64 Proc. H_2SO_4 haben, weil eine concentrirtere Säure die Oxyde des Stickstoffs löst und der Einwirkung von Schwefeldioxyd entzieht. Für viele Zwecke, wie zur Fabrikation von Sulfaten, ist solche Kammersäure direct zu verwenden, zu den meisten Verwendungen muss sie aber concentrirter sein. Um das zu erreichen und sie zugleich von Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs möglichst zu befreien, bringt man sie in flache, auf Eisenplatten ruhende Bleipfannen, lässt über ihre Oberfläche heisse Luft des Ofens fortstreichen und verdampft sie dadurch bis zu 1·72 spec. Gew., = 60° Baumé, = 77 Proc. H_2SO_4, wobei sie gewöhnlich durch hineinfallenden Staub etwas braun gefärbt wird. Häufig wird jetzt die Kammersäure vor dem Verdampfen in den Bleipfannen im Gloverthurm verwendet und auch dabei concentrirt.

Da heisse Schwefelsäure über 1·75 spec. Gew. die Bleipfannen stark angreift, so lässt sie sich darin nicht weiter concentriren, wohl aber in Glas- oder Platingefässen. In England werden dazu in einigen Fabriken Glasretorten verwendet, die bei 0·5 m Durchmesser 1 m hoch sind, zu mehreren neben einander in viereckigen Oefen auf flachen, eisernen Sandbädern stehen und einen gemeinschaftlichen Canal als Vorlage haben, in den Wasser- und salpetrige Dämpfe eintreten. Die Säure wird in ihnen bis zu 1·84 spec. Gew., = 66° Baumé, = 99 Proc. H_2SO_4 concentrirt. Auf dem Continent geschieht die Concentration der Schwefelsäure, Pfannensäure, gewöhnlich in Platingefässen. Sie sind wie Destillirblasen gebaut, mit Heber von Platin versehen, dessen in der Blase befindlicher Schenkel an einer mit den Feuerzügen in gleicher Höhe liegenden Stelle eine seitliche Oeffnung hat, so dass beim Entleeren der Blase in derselben die Säure nicht unter das Niveau der Feuerzüge herabsinken kann. Die durch die Feuerzüge erhitzte Wandung ist also stets von Flüssigkeit bedeckt, wird nicht trocken erhitzt und dadurch schadhaft. Um jedoch mit dem Heber die Säure ganz aus der Blase herausnehmen zu können, ist die im Niveau der Feuerzüge befindliche Oeffnung des Heberschenkels aussen mit einem von oben eintauchenden Luftröhrchen in Verbindung gebracht; wird dieses durch Stöpsel oder Wechselhahn oben geschlossen, so hebt der Heber von der tiefsten Stelle der Blase die Schwefelsäure heraus, denn die seitliche Oeffnung des Heberschenkels ist nicht mit der Atmosphäre in Verbindung.

Statt der ganz von Platin gefertigten Apparate zur Concentration der Schwefelsäure sind stellenweis solche in Gebrauch, an denen nur der untere Theil des Kessels von Platin, der Helm aber von Blei ist, oder ganz flache Platinschalen, über denen sich ein geräumiger Bleikasten befindet, in dem schwache überdestillirende Säure condensirt wird.

Die mittelst Hebers aus dem Apparat genommene heisse concentrirte Schwefelsäure wird zunächst in ein von aussen mit kaltem Wasser umgebenes Platingefäss fliessen gelassen, dann geht sie aus diesem durch Heberröhren in ein ebenfalls mit Wasser umgebenes Steingutgefäss und von hier durch einen Heber von Blei direct in die Ballons, in denen sie in den Handel gebracht wird.

Bei einem Arsengehalt der Schwefelsäure wird sie in vielen Fabriken vor ihrer Concentration von Arsen befreit. Entweder wird die Kammersäure auf 70 bis 80° erwärmt mit einer ihrem Arsengehalt entsprechenden Menge concentrirter wässriger Lösung von Natriumthiosulfat vermischt und das sich an der Oberfläche abscheidende Arsentrisulfid von der Säure abgenommen, die dadurch allerdings mit etwas Natriumsulfat verunreinigt wird ($As_2O_3 + 3\,Na_2S_2O_3 = As_2S_3 + 3\,Na_2SO_4$), (Thorn); oder sie wird, wie auf den Freiburger Hütten, durch Herabfliessen aus engen Oeffnungen in Bleithürmen fein vertheilt mit Wasserstoffsulfidgas behandelt und zur Entfernung des gebildeten Arsentrisulfids durch Sandfilter filtrirt ($As_2O_3 + 3\,H_2S = As_2S_3 + 3\,H_2O$).

In gut geleiteten Schwefelsäurefabriken gewinnt man von 100 Th. zur Verbrennung kommenden Schwefel etwa 290 Th. concentrirte Schwefelsäure und verbraucht dazu bei Benutzung von Glover- und Gay-Lussac-Thurm 3·5 bis 6·5, ohne deren Benutzung 8 bis 10 Th. Salpeter und 210 Th. Wasserdampf.

Englische Schwefelsäure ist eine klare, selten ganz farblose, meistens schwach graugelblich gefärbte, ölige Flüssigkeit von 1·83 bis 1·833 spec. Gewicht, entsprechend 91·8 bis 93·1 Proc. Schwefelsäure; sie ist geruchlos, schmeckt und reagirt stark sauer, raucht an der Luft nicht, zieht aber Wasser aus ihr an, dient daher zum Austrocknen darüber oder hindurch geleiteter Gase, oder daneben unter einer Glasglocke gestellter Flüssigkeiten oder feuchter Stoffe. Sie wirkt ätzend, zerstörend auf die meisten organischen Stoffe, verkohlt viele derselben, färbt sich dabei selbst gelb bis braun, muss daher gut verschlossen vor Staub geschützt aufbewahrt werden. Stets ist sie mit Bleisulfat verunreinigt, das sich bei ihrem Vermischen mit Wasser grösstentheils als weisser Niederschlag absetzt; häufig enthält sie auch Oxyde des Stickstoffs, oder Salpetersäure, Salzsäure, Arsen, Eisen, von denen Salzsäure von Kaliumchlorid enthaltendem Salpeter, Arsen von angewandten arsenhaltigen Kiesen hineingekommen sein kann; Arsen soll jedoch nach Pharm. germanica nicht darin sein. Auf alle diese Verunreinigungen ist sie wie S. 410 angegeben zu prüfen. Sie dient zur Darstellung von

c) Reiner Schwefelsäure, Acidum sulfuricum purum, welche die Pharm. germanica nur als Acidum sulfuricum bezeichnet, ohne über ihre Darstellung etwas anzugeben. Sie wird wohl stets durch Destillation, d. i. durch Rectification der rohen Säure gewonnen, obgleich nach Bloxam eine absolut reine, besonders arsenfreie Schwefelsäure nur entstehen soll bei Wechselwirkung von aus Natriumsulfit mit Schwefelsäure entwickeltem Schwefeldioxyd und durch Erhitzen eines Gemenges von Kaliumsalpeter und Eisenvitriol mit Schwefelsäure entwickeltem Stickoxyd unter Luft- und Wasserzutritt.

Arsenhaltige Schwefelsäure kann das Arsen als arsenige Säure oder Arsensäure enthalten, je nachdem bei ihrer Fabrikation ein Ueberschuss von Schwefeldioxyd angewendet, oder vermieden worden ist. Nach Bussy und Buignet's Untersuchungen geht beim Destilliren solcher Schwefelsäure nur arsenige Säure in das Destillat über, Arsensäure bleibt zurück; es ist also nöthig, vor Rectification der Schwefelsäure ihre arsenige Säure in Arsensäure umzuwandeln, oder sie ganz zu entfernen. Enthält die zu rectificirende Säure Salpetersäure, oder Oxyde des Stickstoffs, was daran zu erkennen ist, dass sich um einen hineingeworfenen Krystall von Eisenvitriol, oder an der Berührungsfläche zwischen der Säure und einer darauf geschichteten concentrirten wässrigen Eisenvitriollösung eine braun gefärbte Zone zeigt, so ist das Arsen darin sicher so hoch als möglich oxydirt, als Arsensäure enthalten, sie kann direct rectificirt werden. Tritt diese Reaction aber nicht ein, so kann die Schwefelsäure arsenige Säure enthalten und erst nach deren Umwandlung in Arsensäure, oder nach Fortschaffung des Arsens überhaupt rectificirt werden. Um die der Schwefelsäure beigemengte arsenige Säure in Arsensäure zu verwandeln versetzt man sie mit etwas Salpetersäure, kocht einige Zeit in einer Retorte, setzt darauf zur Entfernung überschüssiger Salpetersäure und der aus dieser entstandenen salpetrigen Säure nach Pelouze's Vorschlage etwas Ammoniumsulfat hinzu, das sich alsbald mit jenen unter Bildung von Stickstoff, Schwefelsäure und Wasser umsetzt:

$$6\,HNO_3 + 5(NH_4)_2SO_4 = 8\,N_2 + 5\,H_2SO_4 + 18\,H_2O;$$
$$2\,HNO_2 + (NH_4)_2SO_4 = 2\,N_2 + H_2SO_4 + 4\,H_2O.$$

Arsensäure wird durch Ammoniumsulfat nicht in arsenige Säure umgewandelt, wie Blondlot meinte, der die der Schwefelsäure beigemengte arsenige Säure daher besser durch Zusatz von 8 bis 10 g Braunstein auf 1 Kg Schwefelsäure, und Erhitzen der Mischung in Arsensäure umzusetzen vorschlug, nachdem er vorher durch Eintauchen von Kupferblechstreifen in die in einer Porcellanschale bis nahe zum Sieden erhitzte Säure die Salpetersäure reducirt und entfernt hatte. Um die der Schwefelsäure beigemengte arsenige Säure ganz fortzuschaffen, erhitzt man sie nach Buchner einige Zeit nach Zusatz von etwas Salzsäure oder Kochsalz, das mit der Schwefelsäure Salzsäure giebt, in einer Retorte, wobei die arsenige Säure mit Salzsäure Arsentrichlorid bildet, dieses mit den Salzsäuredämpfen entweicht ($As_2O_3 + 6\,HCl = 2\,AsCl_3 + 3\,H_2O$), während Arsensäure unverändert bleibt, allerdings bei der Rectification auch zurückbleibt. Zur vollständigen Entfernung der arsenigen Säure ist es jedoch nothwendig, dass die Schwefelsäure mit der Salzsäure, oder dem gepulverten Kochsalz vor dem Erhitzen gut gemischt, das Erhitzen beim Hineinleiten von Wasserstoffchloridgas auf 140°, bei Anwendung von Kochsalz auf 180° nicht zu kurze Zeit unterhalten wird. Bei Anwendung von Kochsalz kommt allerdings Natriumsulfat in die Schwefelsäure; da das aber für ihre Rectification nicht schadet, so ist es überflüssig, nach Gräger der Schwefelsäure statt des Kochsalzes Bariumchlorid zuzusetzen, das unter Wasserstoffchloridentwicklung unlösliches, jedoch schwer sich absetzendes Bariumsulfat bildet.

Auch Arsensäure lässt sich aus Schwefelsäure vor ihrer Rectification fortschaffen. Erhitzt man sie nämlich nach Buchner erst mit einigen Stückchen Kohle, nach Otto mit etwas Zucker oder Papier, die rasch verkohlen und die Säure färben, so wird durch die Kohle die Arsensäure zu arseniger Säure reducirt; wird dann hinterher die bald wieder farblos werdende Säure mit Salzsäure oder Kochsalz gemischt noch länger erhitzt, so entweicht ihr Arsen als Trichlorid.

In angegebener Weise wird das Arsen aus der Schwefelsäure entfernt, ohne dass sie mit Wasser verdünnt zu werden braucht, sie kann hinterher gleich rectificirt werden. Soll sie dagegen nach Dupasquier's Vorschlage mit Wasserstoffsulfid gereinigt werden, das aus hineingeworfenem Bariumsulfid entwickelt das gelöste Arsen als Trisulfid fällt, so muss sie wenigstens bis auf 1·6 spec. Gew. mit Wasser verdünnt werden, denn concentrirte Schwefelsäure zersetzt Wasserstoffsulfid unter Bildung von Wasser, Schwefeldioxyd und Schwefel ($H_2S + H_2SO_4 = 2H_2O + SO_2 + S$). Ebenso muss sie mit ihrem doppelten Volumen Wasser vermischt sein, wenn sie nach Köne's Vorschlage erst mit Schwefeldioxyd gesättigt wird, um daraus Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs zu entfernen, Arsensäure in arsenige Säure umzuwandeln, und nach dem Erhitzen und Vertreiben des überschüssigen Schwefeldioxyds mit Wasserstoffsulfidgas behandelt werden soll, damit ihr Arsen als Trisulfid fällt. In beiden Fällen muss die durch Absetzen geklärte Säure vor der Rectification durch Erhitzen in einer Retorte concentrirt werden, was wenigstens zeitraubend ist.

Um vorhandene Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs aus der Schwefelsäure vor ihrer Rectification fortzuschaffen, kann man sie, ausser wie schon oben angegeben mit Ammoniumsulfat, nach Maxwell Lyte mit 0·25 bis 0·5 Proc. Oxalsäure vermischt erhitzen, die durch salpetrige Säure und Salpetersäure bei Gegenwart von Schwefelsäure zersetzt wird; Schwefelsäure entzieht ihr Wasser, es entstehen Kohlendioxyd und Kohlenoxyd, letzteres wird durch die Säuren in Kohlendioxyd verwandelt:

$$H_2C_2O_4 = H_2O + CO_2 + CO.$$

$$2HNO_2 + 3CO = H_2O + 3CO_2 + N_2;$$

$$2HNO_3 + 5CO = H_2O + 5CO_2 + N_2.$$

Andere Verunreinigungen der Schwefelsäure als Arsen oder Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs brauchen vor ihrer Rectification nicht entfernt zu werden: Salzsäure, schweflige Säure destilliren gleich anfangs über und werden vorweg genommen, Bleisulfat, Natriumsulfat, Eisen bleiben zurück.

Die Rectification der so vorbereiteten Schwefelsäure wird über Kohlenfeuer in Glasretorten vorgenommen, deren Hals bis in die Mitte einer von aussen mit Wasser zu kühlenden, trockenen Glasvorlage reicht. Zum Gelingen der Operation ist es rathsam, nicht über 2 Kg Säure auf einmal in eine Retorte zu bringen, diese mit möglichst flachem Boden auszuwählen und mit einem Ueberzug zu versehen, der aus zartem Lehmbrei mit wenig

Soda- und Boraxlösung gemischt besteht, wiederholt auf die Retorte bis an ihren Hals gestrichen, und jedesmal gut getrocknet worden ist. Mittelst langhalsigen Trichters wird die Schwefelsäure in die aufrecht gestellte Retorte gegossen, so dass sie dieselbe etwa zur Hälfte füllt; es werden einige Glasbrocken, oder Platinbleche hineingeworfen, welche demnächst ein gleichförmiges Sieden der Säure veranlassen, ein stossweises Aufwallen derselben verhüten; die gefüllte Retorte wird so erhitzt, dass das darunter entzündete Kohlenfeuer nicht unmittelbar ihren Boden, sondern ihre Wandungen berührt, damit ein plötzliches Aufwallen der Säure vom Boden aus, ein Aufstossen der Retorte, vermieden wird. Recht gleichmässig ruhig siedet die Säure, wenn sie mit soviel Glasbrocken in der Retorte gemengt wird, dass erstere das Niveau der Säure überragen.

Der beim Destilliren zuerst übergehende $^1/_{10}$ bis $^1/_6$ Th. der Säure ist wasserhaltig, unrein, wird gesondert aufgesammelt, die dann abdestillirende Säure ist rein, doch darf die Destillation nur fortgesetzt werden, bis noch $^1/_{10}$ bis $^1/_6$ Th. der Säure zurückgeblieben ist. Dabei ist eine Kühlung der Vorlage von aussen mit Wasser genügend, die Benutzung eines Kühlapparates ebenso wenig nöthig, als eine Lutirung der Vorlage an die Retorte; statt des Kohlenfeuers ein Sandbad anzuwenden ist nicht zu empfehlen, da die Hitze in ersterem Falle leichter als in letzterem zu regeln ist.

Wasserfreie Schwefelsäure kann beim Destilliren der englischen nicht erhalten werden, denn diese enthält in der Regel 6 bis 8 Proc. Wasser, und wenn auch bei ihrer Destillation der grösseste Theil desselben sich im erst übergehenden $^1/_6$ Th. findet, so enthält doch die später folgende Säure noch etwa 1·5 Proc. Wasser. Es ist zuerst von Marignac erkannt und von Roscoe bestätigt, dass beim Destilliren wasserfreier und wasserhaltiger Schwefelsäure endlich eine bei 338° constant siedende Schwefelsäure übergeht. Wasserfreie Schwefelsäure beginnt schon bei 30° zu rauchen, weil sie sich in Wasser und Schwefeltrioxyd zersetzt, letzteres entweicht; diese Zersetzung nimmt mit steigender Temperatur zu, die Säure beginnt bei 290° zu sieden, bis sie bei 338° constant siedet und mit 1·5 Proc. Wasser übergeht. Der übergehende Dampf besteht aus je 1 Mol. Wasser und Trioxyd, die sich beim Abkühlen in der Vorlage wieder vereinigen. Beim Erhitzen wasserhaltiger Schwefelsäure dagegen destillirt zuerst ein grosser Theil ihres Wassers über, bis auch sie bei 338° siedet und mit 1·5 Proc. Wasser überdestillirt.

Durch Rectification gewonnene reine Schwefelsäure ist eine klare, farblose, ölige Flüssigkeit, die nach Pharm. germ. 1·84 spec. Gew. besitzen soll, in ihren übrigen Eigenschaften der englischen Schwefelsäure gleicht. Sie siedet bei 338°, scheidet auf 0° abgekühlt Krystalle von reiner Schwefelsäure (H_2SO_4) aus, welche bei 10·5° schmelzen; diese geschmolzene wasserfreie Schwefelsäure bleibt beim Erkalten selbst unter 0° längere Zeit flüssig, erstarret erst wieder unter Steigerung der Temperatur auf 10·5°, wenn etwas krystallisirte Schwefelsäure dazu geworfen wird und hat bei 0° = 1·854, bei 24° = 1·834 spec. Gew. verglichen mit Wasser von derselben Temperatur. Aus dem spec. Gew. der Schwefelsäure ist ihr Gehalt an wasserfreier Schwefelsäure, resp. Trioxyd nach folgender Tabelle festzustellen:

Spec. Gew. bei 15°.	Gewichtsprocente		Spec. Gew. bei 15°.	Gewichtsprocente		Spec. Gew. bei 15°.	Gewichtsprocente	
	H_2SO_4.	SO_3.		H_2SO_4.	SO_3.		H_2SO_4.	SO_3.
1·8426	100	81·63	1·578	66	53·87	1·239	32	26·12
1·842	99	80·81	1·557	65	53·05	1·231	31	25·30
1·8406	98	80·00	1·545	64	52·24	1·223	30	24·49
1·840	97	79·18	1·534	63	51·42	1·215	29	23·67
1·8384	96	78·36	1·523	62	50·61	1·2066	28	22·85
1·8376	95	77·55	1·512	61	49·79	1·198	27	22·03
1·8356	94	76·73	1·501	60	48·98	1·190	26	21·22
1·834	93	75·91	1·490	59	48·16	1·182	25	20·40
1·831	92	75·10	1·480	58	47·34	1·174	24	19·58
1·827	91	74·28	1·469	57	46·53	1·167	23	18·77
1·822	90	73·47	1·4586	56	45·71	1·159	22	17·95
1·816	89	72·65	1·448	55	44·89	1·1516	21	17·14
1·809	88	71·83	1·438	54	44·07	1·144	20	16·32
1·802	87	71·02	1·428	53	43·26	1·136	19	15·51
1·794	86	70·10	1·418	52	42·45	1·129	18	14·69
1·786	85	69·38	1·408	51	41·63	1·121	17	13·87
1·777	84	68·57	1·398	50	40·81	1·1136	16	13·06
1·767	83	67·75	1·3886	49	40·00	1·106	15	12·24
1·756	82	66·94	1·379	48	39·18	1·098	14	11·42
1·745	81	66·12	1·370	47	38·36	1·091	13	10·61
1·734	80	65·30	1·361	46	37·55	1·083	12	9·79
1·722	79	64·48	1·351	45	36·73	1·0756	11	8·98
1·710	78	63·67	1·342	44	35·82	1·068	10	8·16
1·698	77	62·85	1·333	43	35·10	1·061	9	7·34
1·686	76	62·04	1·324	42	34·28	1·0536	8	6·53
1·675	75	61·22	1·315	41	33·47	1·0464	7	5·71
1·663	74	60·40	1·306	40	32·65	1·039	6	4·89
1·651	73	59·59	1·2976	39	31·83	1·032	5	4·08
1·639	72	58·77	1·289	38	31·02	1·0256	4	3·26
1·627	71	57·95	1·281	37	30·20	1·019	3	2·445
1·615	70	57·14	1·272	36	29·38	1·013	2	1·63
1·604	69	56·32	1·264	35	28·57	1·0064	1	0·816
1·592	68	55·59	1·256	34	27·75			
1·580	67	54·69	1·2476	33	26·94			

Mit Wasser mischt sich Schwefelsäure in jedem Verhältniss unter bedeutender Contraction und Wärmeentwicklung. Nach Thomson beträgt die Wärme, welche

1 Mol. Schwefelsäure mit 1 Mol. Wasser entwickelt = 6272 Calorien
2 „ „ „ = 9364 „
3 „ „ „ = 11108 „
5 „ „ „ = 13082 „
9 „ „ „ = 14940 „
19 „ „ „ = 16248 „
49 „ „ „ = 16676 „
99 „ „ „ = 16850 „

es ist also die Wärmeentwicklung beim Mischen von Schwefelsäure mit Wasser anfangs sehr bedeutend, bald geringer, erreicht aber ihr Minimum erst bei einer unendlich grossen Wassermenge. Aus der bedeutenden Wärmeentwicklung, welche beim Mischen von 1 Mol. Schwefelsäure mit 1 und 2 Mol. Wasser erfolgt, hat man auf zwei bestimmte Verbindungen der Säure mit Wasser geschlossen:

H_2SO_4, H_2O = 1·786 spec. Gew. = 85 Proc. H_2SO_4,
$H_2SO_4, 2H_2O$ = 1·627 „ „ = 71 „ „

Die erste Verbindung wird beim Mischen von 100 Gew.-Theilen Schwefelsäure mit 18·36 Th., die zweite mit 36·73 Th. Wasser gewonnen; erstere bildet beim Abkühlen der Mischung säulenförmige Krystalle, die bei 7·5° schmelzen, bei 205° Wasser abgeben, letztere ist flüssig, giebt bei 195° Wasser ab. Eine Lösung von Schwefelsäure oder gewässerter Schwefelsäure in Wasser hat die Pharm. germ. aufgenommen als

d) Verdünnte Schwefelsäure, Acidum sulfuricum dilutum (Spiritus vitrioli). 1 Th. reine concentrirte Schwefelsäure wird nach und nach in 5 Th. Wasser gegossen unter Umrühren der Mischung mit einem Glasstab. Um eine zu grosse Erhitzung der Mischung zu vermeiden, muss man nicht umgekehrt das Wasser zu der Säure setzen. Eine wasserhelle, sauer schmeckende und reagirende Flüssigkeit von 1·113 bis 1·117 spec. Gew., = 16 bis 16·5 Proc. Schwefelsäure.

Schwefelsäure ist eine zweibasische Säure, bildet saure und neutrale Salze, Hydrosulfate und Sulfate (S. 180).

Die Sulfate entstehen beim Einwirken heisser concentrirter Schwefelsäure auf gewisse Metalle (Ag, Cu, Hg) unter Entwicklung von Schwefeldioxyd, beim Zusammentreffen von verdünnter

Schwefelsäure mit anderen Metallen (Fe, Zn) unter Wasserstoffentwicklung, mit vielen Metalloxyden und Metallhydroxyden unter Wasserauscheidung, mit Metallsuperoxyden unter Sauerstoff- und Wasserbildung, mit gewissen Metallsulfiden unter Entwicklung von Wasserstoffsulfid. — Schwefelsäure zersetzt sich beim Verdampfen in Schwefeltrioxyd und Wasser, beim Destilliren treten beide Zersetzungsproducte wieder zu Schwefelsäure zusammen. Sie wird zu Schwefeldioxyd, wenn sie über 160° erhitzt mit Wasserstoffgas behandelt wird ($H_2SO_4 + H_2 = SO_2 + 2H_2O$) (Warner), wenn sie mit Kohlenpulver gemischt erhitzt wird unter gleichzeitiger Bildung von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd, oder bei Luftabschluss mit Phosphor gemengt auf 200° erhitzt wird, wobei zugleich phosphorige Säure entsteht ($3H_2SO_4 + P_2 = 3SO_2 + 2H_3PO_3$) (Oppenheim), oder wenn sie mit Schwefelpulver gemengt erhitzt wird.

Zu erkennen ist Schwefelsäure an ihrem Verhalten gegen folgende Reagentien: Bariumchlorid oder Bariumnitrat fällen aus ihrer Lösung, oder der ihrer Salze weisses, in Wasser und Säure unlösliches, beim Trocknen und Glühen unverändert bleibendes Bariumsulfat; jedoch müssen die Lösungen nicht zu concentrirt sein, da sonst, namentlich in sauren Lösungen, leicht andere, erst auf Wasserzusatz wieder lösliche Bariumsalze sich mit ausscheiden; Bleiacetat fällt daraus weisses, schweres Bleisulfat, das in kochender Salzsäure, auch in einer Lösung von basischem Ammoniumtartrat löslich ist.

Zur quantitativen Bestimmung der Schwefelsäure wird ihre wässrige Lösung, oder die ihrer Salze mit wenig Salzsäure oder Essigsäure angesäuert in einem Becherglase siedend heiss mit einer hinreichenden Menge gleichfalls siedender verdünnter Bariumchloridlösung unter Umrühren gemischt, das nach dem Erkalten der Mischung, oder doch in wenigen Stunden abgesetzte Bariumsulfat durch ein vorher mit Wasser befeuchtetes Filter abfiltrirt, wobei man Sorge trägt, dass erst die überstehende klare Flüssigkeit, dann das Sulfat auf das Filter gelangt, nachdem letzteres im Becherglase bereits einige Male mit siedendem Wasser angerührt und durch Abgiessen ausgewaschen worden ist. Das auf dem Filter gesammelte Bariumsulfat wird nun mit siedendem Wasser vollständig ausgewaschen, darauf das Filter mit Inhalt noch feucht in einen gewogenen Platintiegel gebracht, dieser erst mässig, dann stärker bis zum Rothglühen erhitzt, dabei der Tiegel etwas seitwärts geneigt gestellt, damit die beim Verbrennen des Filters entstehende Kohle bei Luftzutritt rascher verbrennen kann. Da aber trotzdem die Kohle etwas Bariumsulfat in Bariumsulfid reducirt, so ist es nöthig, dass der weiss gebrannte Inhalt des Tiegels nach dem Erkalten mit 1 bis 2 Tropfen verdünnter Schwefelsäure befeuchtet wird, damit aus dem Bariumsulfid wieder Bariumsulfat werden kann. Darnach wird der Tiegel erst gelinde, dann zum Rothglühen erhitzt und endlich, nach vollständigem Erkalten neben Schwefelsäure unter einer Glasglocke, gewogen. Das Mehrgewicht des Tiegels ÷ 1 bis 2 mg Asche des Filters = Gewicht des Bariumsulfats, von dem 100 Th. = 42·06 Th. Schwefelsäure, oder 34·33 Th. Schwefeltrioxyd entsprechen. Ist die Lösung, in welcher Schwefelsäure bestimmt werden soll, salpetersäurehaltig, so wird sie beim Mischen mit Bariumchlorid neben Bariumsulfat auch Bariumnitrat ausscheiden, das sich schwer von ersterem durch Auswaschen trennen lässt. In solchem Falle ist es nöthig, die Lösung vor dem Zusatz von Bariumchlorid erst mit Salzsäure versetzt abzudampfen, um die Salpetersäure daraus zu entfernen.

Die maassanalytische Bestimmung der Schwefelsäure gründet sich auf ihre Umwandlung in Bariumsulfat durch Bariumchlorid und die Zersetzung des letzteren durch Ammoniumcarbonat in Bariumcarbonat:

$$\underbrace{H_2SO_4}_{\substack{98\\(49)}} + \underbrace{BaCl_2,\ 2H_2O}_{\substack{244\\(122)}} = BaSO_4 + 2HCl + 2H_2O;$$

$$2BaCl_2,\ 2H_2O + (NH_4)_4C_3O_8 = \begin{cases}2BaCO_3 + CO_2 + \\ 4NH_4Cl + 4H_2O.\end{cases}$$

Es werden 122 g krystallisirtes Bariumchlorid mit Wasser zu 1 l gelöst, = Normallösung, 1 cbcm = 0·049 g H_2SO_4, = 0·04 g SO_3; ferner wird verwendet Normalsalpetersäure, von der 1 cbcm = 0·063 g HNO_3 enthält, und Normalnatriumhydroxydlösung, von der 1 cbcm 0·04 g $NaOH$ enthält; alle diese Normallösungen sind äquivalent.

Es werden 49 g der zu prüfenden Schwefelsäure mit Wasser zu 1 l gemischt. 100 cbcm dieser Mischung, = 4·9 g der zu prüfenden Schwefelsäure, werden noch mit 100 bis 300 cbcm Wasser verdünnt in einem Glaskolben zum Sieden erhitzt und dazu überschüssige Normalbariumchloridlösung gesetzt, so dass alle Schwefelsäure sicher als Bariumsulfat gefällt ist. Dann wird zur Mischung Ammoniumcarbonat bis zu ihrer alkalischen Reaction gesetzt, aus dem überschüssig zugesetzten Bariumchlorid unlösliches Bariumcarbonat gebildet. Der aus Bariumsulfat und Bariumcarbonat bestehende Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser gut ausgewaschen, sammt dem Filter in den Glaskolben zurückgebracht, in dem er gefällt war, und hier mit überschüssiger Normalsalpetersäure übergossen, die Lösung erwärmt; dabei wird Bariumcarbonat gelöst, Bariumsulfat nicht. Nunmehr wird die Flüssigkeit mit einigen Tropfen Lackmuslösung roth gefärbt und mit Normalnatriumhydroxydlösung so lange vermischt, bis die Mischung bleibend blau gefärbt erscheint.

Sind z. B. zu 4·9 g der zu prüfenden Schwefelsäure 100 cbcm Normalbariumchloridlösung gesetzt, und ist der Ueberschuss der letzteren mit Ammoniumcarbonat zersetzt; war der aus Bariumsulfat und Bariumcarbonat bestehende Niederschlag zur Lösung des letzteren mit 16 cbcm Normalsalpetersäure übergossen, und deren Ueberschuss durch 11 cbcm Normalnatriumhydroxydlösung gesättigt, so berechnet sich der Gehalt an H_2SO_4 : $16 - 11 = 5$ cbcm Normalsalpetersäure, welche das gebildete Bariumcarbonat lösten; diese 5 cbcm von 100 cbcm Normalbariumchloridlösung abgezogen = 95 cbcm, welche durch die vorhandene Schwefelsäure gefällt wurden. Demnach enthält die untersuchte Schwefelsäure, entsprechend der verbrauchten Anzahl cbcm Bariumchloridlösung, 95 Procent H_2SO_4; denn $95 \times 0·049 = 4·655$ g H_2SO_4, und da diese in 4·9 g zu prüfender Schwefelsäure waren, so enthält sie 95 Procent reine Schwefelsäure nach der Gleichung $4·9 : 100 = 4·655 : 95$.

Da 1 Mol. H_2SO_4 = 1 Mol. SO_3 entspricht, so entsprechen 98 g H_2SO_4 = 80 g SO_3; darnach ist leicht der Gehalt der untersuchten Schwefelsäure an Schwefeltrioxyd zu 77·55 Procent zu berechnen nach der Gleichung $98 : 95 = 80 : 77·55$.

Die Bestimmung der Schwefelsäure in in Wasser löslichen Verbindungen wird in gleicher Weise ausgeführt; nur dürfen sie nicht gleichzeitig Substanzen enthalten, die durch Natriumhydroxyd gefällt werden, oder sauer reagirende Neutralsalze bilden, wie es z. B. bei der Schwefelsäurebestimmung des Kupfersulfates der Fall sein würde. Es muss die Lösung einer gewogenen Menge solcher Verbindungen erst mit Natriumcarbonat ausgefällt werden; sie wird mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen gebracht, genau die Hälfte davon abfiltrirt, das die Hälfte der angewandten Substanz enthaltende Filtrat mit Salzsäure schwach angesäuert und darin wie vorher angegeben die Schwefelsäure bestimmt.

Zur Bestimmung von Schwefelsäure in in Wasser unlöslichen Verbindungen müssen sie durch Sieden mit Natriumhydroxydlösung, oder Schmelzen mit Natriumhydroxyd oder Natriumcarbonat in Natriumsulfat umgesetzt werden; die wässrige Lösung der Schmelze wird filtrirt, darin nach Ansäuren mit Salzsäure wie oben angegeben die Schwefelsäure bestimmt.

Zu prüfen ist Schwefelsäure ausser auf Gehalt an Schwefelsäure nach ihrem spec. Gewicht (S. 405) auf folgende Verunreinigungen: Auf Blei-, Calcium-, Natriumsulfat: In roher Schwefelsäure ist ersteres stets, letzteres nicht selten enthalten, doch darf die Menge der Sulfate nicht über 3 Proc. betragen. Sie bleiben beim Verdampfen der Säure in einer Platin- oder Porcellanschale zurück; der Rückstand wird beim Uebergiessen mit Ammoniumhydrosulfidlösung schwarz, wenn er Bleisulfat ist, bleibt dagegen weiss, wenn er Calcium- oder Natriumsulfat ist; letzteres löst sich leicht in Wasser, färbt in eine Flamme gebracht diese gelb. Ein Gemisch der Säure mit 3 bis 6 Vol. starkem Weingeist wird bei Gegenwart von Blei- und Calciumsulfat sogleich, von Natriumsulfat nach einiger Zeit durch Ausscheidung der Salze weiss getrübt; bei gleichzeitiger Anwesenheit von Selen wird den ausscheidenden weissen Sulfaten rothes Selen beigemengt sein. Bleisulfat enthaltende Schwefelsäure scheidet schon beim Mischen mit 5 bis 6 Th. Wasser weisses Bleisulfat aus; auf Zusatz von 1 Volumprocent concentrirter Salzsäure fällt daraus krystallinisches Bleichlorid (Bolley, Löwenthal); sie scheidet nach Verdünnung mit Wasser beim Hindurchleiten von Wasserstoffsulfidgas, oder nach dem Neutralisiren mit Ammoniak auf Zusatz von Ammoniumhydrosulfid braunschwarzes Bleisulfid aus; doch wird dem mit Wasserstoffsulfid erhaltenen Niederschlage bei einem Arsengehalt der Säure auch gelbes Arsentrisulfid, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Salpetersäure auch Schwefel, von seleniger Säure auch Selendisulfid beigemengt sein; der mit Ammoniumhydrosulfid erhaltene Niederschlag aber wird bei gleichzeitiger Gegenwart von Eisensalzen auch schwarzes Eisensulfür enthalten. Auf Eisenoxydul- und -oxydsulfat: Die mit Wasser verdünnte Säure färbt sich nach Zusatz von wenig Salpetersäure erwärmt mit Kaliumsulfocyanid bei Gegenwart dieser Eisensalze roth bis blutroth. Auf Arsentrioxyd und Arsen-Säure: Weder die reine noch die rohe Schwefelsäure soll nach der Pharm. germanica arsenhaltig sein. Die mit 5 bis 6 Th. Wasser verdünnte Säure darf mit Wasserstoffsulfidgas gesättigt beim Stehen an einem mässig warmen Orte kein gelbes, in Ammoniumcarbonat lösliches Arsentrisulfid abscheiden; da hierbei bei Anwesenheit von Salpetersäure, Bleisulfat und seleniger Säure auch Schwefel, Bleisulfid und Selendisulfid gefällt werden würden, so ist die Säure auf Arsen besser nach Marsh' Verfahren zu prüfen: Arsenhaltige Schwefelsäure wird mit 5 bis 6 Th. Wasser verdünnt in einem mit Calciumchloridrohr und Gasleitungsrohr versehenen Glaskolben mit reinem granulirten Zink zusammengebracht (S. 193 und 196) Wasserstoffarsenid enthaltendes Wasserstoffgas entwickeln. Dieses scheidet beim Durchgange durch das an einer verengten Stelle zum Glühen erhitzte Gasleitungsrohr gleich oder nach einiger Zeit hinter der glühenden Stelle einen braunen, glänzenden Arsenspiegel ab; das aus einer feinen Oeffnung des Gasleitungsrohrs austretende trockne Gas aber wird beim Entzünden mit bläulicher Flamme zu Wasser und Arsentrioxyd verbrennen, ein in die Flamme gehaltener Porzellanscherben sich mit glänzenden Arsenflecken bedecken. Letztere sind in Natriumhypochloritlösung löslich, werden mit einigen Tropfen Ammoniumhydrosulfidlösung übergossen nach dem Erwärmen und Verdampfen der Lösung in gelbes Arsentrisulfid verwandelt; sie geben mit Salpetersäure eine Lösung, die beim Verdampfen einen Rückstand lässt, aus dessen wässriger Lösung nach genauem Neutralisiren mit Ammoniak Silbernitrat rothbraunes Silberarsenat fällt. Nach der Pharm. germ. soll die Schwefelsäure wie Salzsäure auf Arsen nach F. Schulze's Methode geprüft werden (S. 232); dazu muss sie aber mit 5 bis 6 Th. Wasser verdünnt sein, sie wird dabei gleichzeitig auf schweflige Säure geprüft. Auf Selen: Es kann als selenige Säure in roher Schwefelsäure vorkommen, wird aus der mit 5 bis 6 Th. Wasser vermischten Säure durch Wasserstoffsulfid als gelbrothes, in Ammoniak unlösliches Selendisulfid, beim Mischen der Säure mit 3 bis 5 Th. Weingeist nach einiger Zeit als rothes Selen gefällt. Da der Niederschlag aber auch Bleisulfid und Arsentrisulfid resp. Bleisulfat enthalten kann, so ist es zur Nachweisung des Selens besser, die Mischung der Säure mit gleichviel Wasser noch heiss mit Natriumthiosulfatlösung zu mischen, wobei nur rothgraues Selen fällt. Auf Salpetersäure und salpetrige Säure: Damit verunreinigte Schwefelsäure oxydirt Indigblau, ihre mit Indigolösung blau gefärbte Mischung wird sich namentlich beim Erwärmen entfärben; in so verunreinigter concentrirter Säure wird ein Eisenvitriolkrystall sich mit einer braunrothen Lösung von Stickoxydeisenoxydulsulfat umgeben; bei vorsichtigem Mischen der concentrirten Säure mit einer darauf geschichteten Anilinsulfatlösung (5 Tropfen Anilin und 25 cbcm verdünnte Schwefelsäure) wird die Mischung bei Anwesenheit obiger Säuren eine mehr oder weniger rosarothe Farbe annehmen. Speciell Salpetersäure enthält die Schwefelsäure, wenn sie in einer Porcellanschale zu einigen Tropfen wässriger Brucinlösung kommt und die Mischung rosaroth wird. Auf salpetrige Säure, Stickstoffdioxyd und Stickoxyd ist zu schliessen, wenn die mit 5 bis 6 Th. Wasser verdünnte Säure auf Zusatz einiger Tropfen Kaliumpermanganatlösung nicht roth bleibt, sondern farblos wird; doch deutet diese Reaction überhaupt auf Anwesenheit oxydirbarer Substanzen, wie ausser den erwähnten auch auf schweflige Säure, arsenige Säure, Sulfate des Eisenoxyduls oder Thalliumoxyduls. Auf Salzsäure: Die mit Wasser verdünnte Schwefelsäure wird bei ihrer Anwesenheit durch Silbernitrat weiss getrübt, oder giebt einen Niederschlag von Silberchlorid. Auf Schwefeltrioxyd: Zur Unterscheidung von rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure wird erstere bei gelindem Erwärmen unter Abgabe von Schwefeltrioxyd an der Luft rauchen, der entwickelte Dampf darüber gehaltenes Lackmuspapier röthen. Auf Schwefeldioxyd: Damit verunreinigte Schwefelsäure wird mit Wasser verdünnt Kaliumpermanganatlösung entfärben, mit Zink zusammengebracht aber Wasserstoffsulfid enthaltendes Wasserstoffgas entwickeln, welches eine alkalische Nitroprussidnatriumlösung schön purpurviolett färbt (S. 388).

Die folgenden Säuren des Schwefels finden in der Pharmacie keine Verwendung:

Unterschweflige, hyposchweflige, hydroschweflige Säure, H_2SO_2. Von Schützenberger entdeckt, bildet sich beim Lösen von Zink oder Eisen in wässriger schwefliger Säure ohne Gasentwicklung (S. 387). Ist nur als gelbe wässrige Lösung bekannt, welche organische Stoffe rasch bleicht, Indigolösung sogleich entfärbt, was keine andere Säure des Schwefels vermag, aus Silber- und Quecksilbersalzlösungen Metalle reducirt, sich leicht unter Bildung von Schwefel, Schwefeldioxyd und Wasser zersetzt. Ihr Natriumsalz, $NaHSO_2$, entsteht beim Einwirken von Zink auf eine gut abgekühlte concentrirte wässrige Lösung von Natriumhydrosulfit ($NaHSO_3$).

Thioschwefelsäure, dithionige Säure, früher unterschweflige Säure, $H_2S_2O_3$, $= OH.SH.SO_2$. Ist nicht isolirt, man kennt aber Salze, Thiosulfate, von denen namentlich das Natriumthiosulfat, früher unterschwefligsaures Natrium genannt, $Na_2S_2O_3$, zuerst 1799 von Chaussier dargestellt in der Photographie viel gebraucht wird. Seine wässrige Lösung löst nämlich Silberchlorid, -bromid und -jodid unter Bildung eines löslichen Silbernatriumthiosulfats ($Na_2S_2O_3 + AgCl = NaAgS_2O_3 + NaCl$), dagegen durch Licht veränderte Silbersalze nicht; beim Uebergiessen einer Photographieplatte mit Natriumthiosulfatlösung wird also alles vom Licht nicht veränderte Silbersalz entfernt, während das durch Licht veränderte auf der Platte bleibt, das Bild fixirt ist.

Thiosulfate entstehen beim Einwirken von Schwefeldioxyd auf lösliche und gelöste Metallsulfide, z. B. Natriumthiosulfat nach den Gleichungen

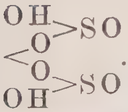
$$SO_2 + H_2O + Na_2S = Na_2SO_3 + H_2S;$$
$$SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + S_3;$$
$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3.$$

Es entsteht nach der letzten Gleichung beim Kochen von Natriumsulfitlösung mit Schwefel, ferner beim Zusammentreffen von Jod mit einer Lösung von Natriumsulfit und Natriumsulfid (Spring):

$$Na_2SO_3 + Na_2S + J_2 = Na_2S_2O_3 + 2NaJ.$$

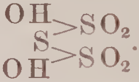
Thiosulfate werden in Lösungen durch Schwefelsäure oder Salzsäure unter Abscheidung von fein vertheiltem Schwefel und Bildung von schwefliger Säure zersetzt ($Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + S + H_2SO_3$); durch die gleichzeitige Abscheidung von Schwefel unterscheiden sie sich von Sulfiten (S. 387); durch Natriumamalgam wird das Natriumthiosulfat in concentrirter Lösung wieder in Natriumsulfit und Natriumsulfid zersetzt (Spring).

Unterschwefelsäure, Dithionsäure, $H_2S_2O_6$, =

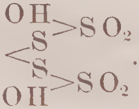


$$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\ \;\mathrm{O}\end{array}\right>\mathrm{SO}\\ <\\ \left.\begin{array}{l}\;\mathrm{O}\\ \mathrm{OH}\end{array}\right>\mathrm{SO}\end{array}$$

. Von Welter und Gay-Lussac entdeckt. Wird Schwefeldioxydgas zu in Wasser vertheiltem Mangansuperoxyd geleitet, so entsteht das Mangansalz der Säure ($2SO_2 + MnO_2 = MnS_2O_6$); dieses wird durch Bariumhydroxyd in ihr Bariumsalz verwandelt, das mit Schwefelsäure zersetzt unlösliches Bariumsulfat und gelöst werdende Unterschwefelsäure giebt. Die Säure ist nur in Lösung bekannt; beim Verdampfen derselben zerfällt sie in Schwefeldioxyd und Schwefelsäure. Die Salze der Säure, Dithionate, entstehen beim Neutralisiren ihrer Lösung mit den entsprechenden Basen; mit Salzsäure zusammengebracht entwickeln sie Schwefeldioxyd, ohne dabei, wie Thiosulfate, Schwefel abzuscheiden.



Trithionsäure, $H_2S_3O_6$, $= \begin{matrix} \mathrm{OH}>\mathrm{SO_2} \\ \mathrm{S} \\ \mathrm{OH}>\mathrm{SO_2} \end{matrix}$. Ihr Kaliumsalz, von **Langlois** 1842 dargestellt, entsteht beim Erhitzen einer Kaliumhydrosulfitlösung mit Schwefel ($6KHSO_3 + S_2 = 2K_2S_3O_6 + K_2S_2O_3 + 3H_2O$), oder beim Sättigen von Kaliumthiosulfatlösung mit Schwefeldioxyd ($2K_2S_2O_3 + 3SO_2 = 2K_2S_3O_6 + S$). Wird seine Lösung mit Wasserstoffsilicofluoridsäure gemischt, so scheidet sich Kaliumsilicofluorid aus, die abzufiltrirende Lösung enthält Trithionsäure, aber beim Verdampfen der Lösung zerfällt sie in Schwefel, Schwefeldioxyd, Schwefelsäure. Von den Salzen der Säure, den Trithionaten, ist nur das Kaliumsalz genauer bekannt.



Tetrathionsäure, $H_2S_4O_6$, $= \begin{matrix} \mathrm{OH}>\mathrm{SO_2} \\ <\begin{matrix}\mathrm{S}\\ \mathrm{S}\end{matrix} \\ \mathrm{OH}>\mathrm{SO_2} \end{matrix}$. Von **Fordos** und **Gélis** 1842 dargestellt; ihr Natriumsalz entsteht beim Einwirken von Jod auf Natriumthiosulfatlösung ($2Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaJ$), aus Bariumthiosulfat entsteht in gleicher Weise Bariumtetrathionat, und durch dessen Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure unter Abscheidung von Bariumsulfat eine wässrige Lösung der Säure, die jedoch beim Verdampfen leicht in Schwefel, Schwefeldioxyd und Schwefelsäure zerfällt. Nach den neuesten Untersuchungen von **Spring** (Bull. de l'acad. Belg. [2], 45, Nro. 5) ist auch die Säure Tetrathionsäure, welche durch Einwirkung von Wasserstoffsulfid auf eine gesättigte wässrige Lösung von Schwefeldioxyd unter Abscheidung von Schwefel entsteht, die 1847 von **Wackenroder** so dargestellt als eine besondere Säure erkannt und Pentathionsäure, $H_2S_5O_6$, genannt worden ist. Nach **Spring**'s Untersuchungen existirt Pentathionsäure nicht. Wackenroder meinte die Bildung seiner Säure durch wechselseitige Zersetzung des Wasserstoffsulfids mit dem Schwefeldioxyd annehmen zu müssen ($5\,SO_2 + 5\,H_2S = H_2S_5O_6 + S_5 + 4\,H_2O$). Spring bewies aber experimentell, dass beim Einleiten von Wasserstoffsulfidgas in eine wässrige Lösung von Schwefeldioxyd lediglich Schwefel entsteht, der weiter mit Schwefeldioxyd Thioschwefelsäure bildet, die sogleich durch Schwefeldioxyd in Tetrathionsäure und hydroschweflige Säure verwandelt wird:

$$2\,H_2S + SO_2 = 2\,H_2O + S_3,$$
$$SO_2 + H_2O + S = H_2S_2O_3,$$
$$2\,H_2S_2O_3 + SO_2 = H_2S_4O_6 + H_2SO_2.$$

Tetrathionsäure entsteht auch in der That ohne Wasserstoffsulfid, wenn nur Schwefeldioxyd zu in Wasser vertheiltem Schwefel geleitet wird.

Die nach Wackenroder's Angaben gewonnene milchige Säurelösung wird mit blankem Kupferblech digerirt, aus der geklärten Lösung mit Wasserstoffsulfid gelöstes Kupfer als Sulfid gefällt und die filtrirte Lösung bei mässiger Temperatur bis zu 1·3 spec. Gew. concentrirt, wobei die entstandene hydroschweflige Säure, aber nicht die Tetrathionsäure zersetzt wird.

Die Salze der Tetrathionsäure, Tetrathionate, sind meistens in Wasser löslich, zersetzen sich leicht in wässriger Lösung beim Erwärmen in Schwefel und Trithionate; ihre Lösungen geben mit Quecksilberoxydulnitrat gelben, bald schwarz werdenden Niederschlag, werden aber durch Kupfersulfat selbst beim Erwärmen nicht gefällt.

Ueberschwefelsäure, S_2O_7, ist 1878 von Berthelot entdeckt, entsteht wenn dunkle elektrische Entladungen mit starker Spannung 8 bis 10 Stunden entweder auf ein vollkommen trocknes Gemenge gleicher Volumina Schwefeldioxyd und Sauerstoff ($2\,SO_2 + O_3 = S_2O_7$), oder auf eine Mischung von Schwefeltrioxyd und trocknem Sauerstoff ($2\,SO_3 + O = S_2O_7$) einwirken. Eine Lösung derselben in Schwefelsäure entsteht bei der Elektrolyse einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd neben Ozon, ferner bei vorsichtigem Mischen ohne jede Temperaturerhöhung von Wasserstoffsuperoxyd mit concentrirter, oder höchstens 2 Moleküle Wasser enthaltender Schwefelsäure. Eben dargestellt ist die Ueberschwefelsäure eine zähe Flüssigkeit, die bei 0° fest wird, körnig erscheint, in der

Regel durchsichtige, dünne, biegsame, mehrere Centimeter lange Nadeln bildet. Aber sie ist wenig beständig, zersetzt sich langsam von selbst, rasch beim Erhitzen in Sauerstoff und Schwefeltrioxyd. Sie raucht an der Luft, nimmt dabei Wasser auf und wird zu Schwefelsäure verwandelt; in concentrirter Schwefelsäure gelöst ist sie beständiger als für sich, wird aber doch auch langsam in Sauerstoff und Schwefeltrioxyd zersetzt. Sie wirkt oxydirend: Schwefeldioxyd verwandelt sie in Schwefeltrioxyd ($SO_2 + S_2O_7 = 3\,SO_3$), aus Kaliumjodid macht sie Jod frei, Eisenvitriol führt sie in Eisenoxydsulfat über; doch wirkt sie nicht so energisch wie Ozon oder Chlor, Arsentrioxyd oxydirt sie gar nicht, wirkt auch nicht wie Wasserstoffsuperoxyd auf Kaliumpermanganat, Chromsäure, Kalkwasser (S. 342), ist dadurch von Ozon, resp. Wasserstoffsuperoxyd zu unterscheiden.

Mit Wasser löst sie sich unter stürmischer Sauerstoffentwicklung als Schwefelsäure, sie ist keine eigentliche Säure und bildet keine besondere Salze.

Selen.

$\overset{''}{S}e$. 79.

Dieses seltene Element, welches in seinen chemischen Eigenschaften dem Schwefel sehr gleicht, findet ebenso wenig wie seine Verbindungen in der Pharmacie Verwendung. Es ist 1812 von Berzelius im Schlamm der Bleikammer einer Schwefelsäurefabrik zu Grypsholm in Schweden aufgefunden und von ihm nach Σελήνη, der Mond, benannt, da es sich zuweilen in Begleitung des nach tellus, die Erde, genannten Tellurs findet. Gediegen kommt es in der Natur nicht vor, jedoch mit Schwefel verbunden auf der Insel Vulcano, mit einigen Metallen verbunden in seltenen Mineralien, z. B. in den bei Tilkerode am Harz vorkommenden Selensilber, $(Pb\,Ag)_5\,Se_3$, Selenblei, $Pb\,Se$, Selenquecksilber, $Hg\,Se$, in dem bei Skrikerum in Smaland in Schweden gefundenen Selenkupfer, $Cu\,Se$. Aeusserst geringe Mengen Selen enthalten gewisse Schwefel- und Kupferkiese, aus denen es beim Rösten für die Schwefelsäurefabrikation in den Flugstaub und den Schlamm der Bleikammern gelangt. Letzterer bietet hauptsächlich das Material zur Selengewinnung.

Wird der Schlamm nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser mit concentrirter wässriger Kaliumcyanidlösung im Wasserbade erwärmt, bis seine rothe Farbe in grau verwandelt ist, dann das Ganze filtrirt und das Filtrat gleich in Salzsäure geschüttet, so scheidet sich rothes Selen aus: Das Selen löst sich in der Kaliumcyanidlösung als Kaliumselenocyanid, und dieses zersetzt sich mit Salzsäure in Kaliumchlorid, Wasserstoffcyanid und niederfallendes Selen (Nilson):

$$Se + KCy = KSeCy,$$
$$KSeCy + HCl = KCl + HCy + Se.$$

Billiger ist es, nach Böttger's Angaben den mit Wasser abgewaschenen Schlamm mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Kaliumsulfit zu kochen, und aus dem filtrirten Auszuge das Selen mit Salzsäure zu fällen: Das im Schlamm enthaltene Selen löst sich in der Kaliumsulfitlösung als Kaliumselenosulfat, und aus ihm fällt Salzsäure Selen, während Kaliumchlorid und schweflige Säure gelöst bleiben:

$$Se + K_2SO_3 = OK.SeK.SO_2,$$
$$OK.SeK.SO_2 + 2HCl = Se + 2KCl + H_2SO_3.$$

Das nach der einen oder anderen Methode dargestellte Selen ist oft kupfer- und bleihaltig. Zur Reinigung wird es mit Salpetersäure gemischt in einer Porzellanschale zur Trockne verdunstet, das zurückbleibende Selendioxyd in einem Glaskolben stark erhitzt, sublimirt, und die wässrige Lösung des sublimirten Selendioxyds mit Schwefeldioxyd gesättigt, wobei sich Selen ausscheidet ($2 SeO_2 + 4 SO_2 + 4 H_2O = Se_2 + 4 H_2SO_4$).

Wie Schwefel erscheint auch Selen in mehreren allotropischen Zuständen (S. 359).

a) Das aus kalter Lösung der selenigen Säure mit Schwefeldioxyd gefällte Selen ist ein rothes, amorphes, das aus heisser Lösung gefällte ein schwarzes, krystallinisches Pulver von 4·26 spec. Gew. Es schmilzt beim Erhitzen, hat aber keinen constanten Schmelzpunkt, erstarrt bei raschem Abkühlen zu einer amorphen, dunkelblaugrauen, durchscheinenden Masse, ist vor und nach dem Schmelzen ein Nichtleiter der Elektricität, in Kohlenstoffsulfid löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in kleinen dunkelrothen, durchscheinenden, monoklinen Krystallen von 4·5 spec. Gewicht.

b) Wird geschmolzenes Selen auf 210° abgekühlt und bei dieser Temperatur länger erhalten, so bleibt es zunächst noch flüssig, erstarrt aber bald plötzlich unter Steigen der Temperatur auf 217° zu einer grobkörnig krystallinischen Masse von 4·45 spec. Gew., die bei 217° schmilzt, namentlich im Lichte die Elektricität leitet und in Kohlenstoffsulfid unlöslich ist.

Selen siedet etwas über 700°, giebt bei Luftabschluss erhitzt dunkelgelben Dampf, der sich bei Abkühlung zu rothen Selenblumen, oder dunkelen metallisch-glänzenden Tropfen verdichtet; sein spec. Gewicht nimmt mit steigender Temperatur ab und ist erst bei 1420° constant 5·68. Bei Luftzutritt erhitzt verbrennt Selen mit glänzender, hellblauer Flamme zu Selendioxyd und riecht dabei nach faulem Rettig. Im Spectrum einer Selendampf enthaltenden Flamme zeigen sich mehrere regelmässig gruppirte helle Linien im Grün und Blau. Salpetersäure und Salpeter-Salzsäure verwandeln es in selenige Säure, beim Zusammenschmelzen mit Salpeter giebt es selensaures Salz.

Zu erkennen ist Selen an dem auffallenden Rettiggeruch, der sich bei seinem Erhitzen bemerkbar macht, der auch beim Erhitzen von Selenverbindungen auf Kohle in der inneren Löthrohrflamme auftritt, sowie an den Reactionen der selenigen Säure (S. 419), in welche Selen und seine Verbindungen leicht mit Salpetersäure, Salpeter-Salzsäure u. s. w. übergeführt werden können.

Verbindungen. Die Verbindungen des zweiwerthigen Selens zeigen grosse Uebereinstimmung mit den entsprechenden Schwefelverbindungen in Constitution, Zersetzung, event. Krystallform, selbst Krystallwassergehalt; aber sie sind im Ganzen weniger beständig als diese und nicht für jede Schwefelverbindung ist eine entsprechende Selenverbindung bekannt.

Mit Wasserstoff ist Selen im Wasserstoffselenid, Selenwasserstoff, H_2Se, verbunden. Die Verbindung entsteht beim Erhitzen von Selen im Wasserstoffgase auf 250 bis 520°, auch durch Zersetzung von Kaliumselenid mit Salzsäure neben Kaliumchlorid ($K_2Se + 2\,HCl = H_2Se + 2\,KCl$). Farbloses, anfangs wie Wasserstoffsulfid riechendes Gas, das Athmungsorgane und Nasenschleimhäute heftig reizt, den Geruchssinn schwächt, aus vielen Metallsalzlösungen Metallselenide fällt, in Wasser löslich ist; die wässrige Lösung reagirt sauer, scheidet beim Stehen an der Luft unter Sauerstoffaufnahme rothes Selen aus.

Mit Chlor, Brom, Jod geht Selen je zwei Verbindungen ein, die der Formel Se_2Cl_2, ... und $SeCl_4$, ... entsprechend zusammengesetzt sind und Selenchlorür, ..., resp. Selentetrachlorid, ... genannt werden (s. die entsprechenden Schwefelverbindungen S. 381). Chlor bildet mit Selen erst braungelbes, öliges Selenchlorür, dann weisses, festes Selentetrachlorid; Brom vereinigt sich mit ihm unter Erwärmung erst zu dunkelrothem, öligem Selenbromür, dann zu orangegelbem, krystallinischem Selentetrabromid; Jod und Selen vereinigen sich beim Zusammenreiben zu körnig krystallinischem, glänzendem Selenjodür, beim Vermischen einer concentrirten wässrigen Lösung von seleniger Säure mit Wasserstoffjodid scheidet sich körniges, dunkelgraublaues Selentetrajodid aus. Mit Fluor verbindet sich Selen, wenn sein Dampf über schmelzendes Bleifluorid fortgeleitet wird.

Mit Sauerstoff verbunden ist Selen nur im Selendioxyd bekannt; eine sauerstoffärmere Verbindung, welche den beim Erhitzen von Selen auftretenden Rettiggeruch besitzt, existirt wahrscheinlich; ein Selentrioxyd, dem Schwefeltrioxyd entsprechend, ist noch nicht dargestellt, wohl aber kennt man zwei Selenoxysäuren:

SeO_2	Selendioxyd.	$(OH)_2SeO$	Selenige Säure
—		$(OH)_2SeO_2$	Selensäure.

Selendioxyd, SeO_2, ist das Verbrennungsproduct des in einem gebogenen Glasrohr im Sauerstoffgase erhitzten Selens, sublimirt im abgekühlten Theil der Glasröhre in weissen, glänzenden, vierseitigen Säulen, löst sich in Wasser als

Selenige Säure, H_2SeO_3, $= (OH)_2SeO$, die auch beim Kochen von Selen mit concentrirter Salpetersäure entsteht, beim Verdampfen der Lösung hinterbleibt, und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in farblosen, sechsseitigen Prismen krystallisirt erhalten wird. Beim Erhitzen giebt sie Wasser und Selendioxyd; aus ihrer mit Salzsäure gemischten Lösung fällt Schwefeldioxyd namentlich im Sonnenlicht oder beim Erwärmen rothes Selen (S. 417). Die zweibasische Säure bildet neutrale und saure Salze, Selenite und Hydroselenite, zum Theil auch übersaure Salze, Verbindungen der Hydroselenite mit Säure. Sie alle riechen beim Erhitzen mit Phosphorsalz in der inneren Löthrohrflamme nach Rettig, geben mit Ammoniumchlorid gemischt beim Erhitzen im Glasrohr sublimirendes Selen, und auch aus ihrer Lösung in Wasser oder Salzsäure fällt Schwefeldioxyd, wie aus freier Säure selbst, rothes Selen. An diesem Verhalten ist selenige Säure auch in Verbindungen leicht zu erkennen.

Selensäure, H_2SeO_4, $= (OH)_2SeO_2$, entsteht beim Einwirken von Chlor auf mit Wasser übergossenes Selen, oder auf in Wasser gelöste selenige Säure:

$$Se + 3Cl_2 + 4H_2O = H_2SeO_4 + 6HCl;$$
$$H_2SeO_3 + Cl_2 + H_2O = H_2SeO_4 + 2HCl.$$

Wird eine wässrige Natriumselenitlösung mit Silbernitrat versetzt und das niederfallende Silberselenit in Wasser vertheilt mit Brom zusammengebracht, so entsteht unlösliches Silberbromid und sich lösende Selensäure ($Ag_2SeO_3 + Br_2 + H_2O = 2AgBr + H_2SeO_4$). Beim Verdunsten der filtrirten Lösung und Erhitzen zuletzt auf 265° hinterbleibt eine 5 Proc. Wasser enthaltende Selensäure als farblose, klare, saure Flüssigkeit von 2·6 spec. Gew., die über 280° erhitzt sich in Selendioxyd, Sauerstoff und Wasser zersetzt. In Wasser löst sie sich unter Erwärmung; die Lösung wird weder durch Schwefeldioxyd, noch durch Wasserstoffsulfid verändert, aber nach Zusatz von Salzsäure wird die gelöste Säure beim Kochen unter Chlorentwicklung in selenige Säure verwandelt ($H_2SeO_4 + 2HCl = Cl_2 + H_2O + H_2SeO_3$). Die Salze der zweibasischen Selensäure, Selenate, zeigen die grösste Aehnlichkeit mit den Sulfaten in Constitution und Krystallform; es werden die Alkalisalze durch Zusammenschmelzen von Selen oder seleniger Säure mit Salpeter und Alkalicarbonat gewonnen, ihre Lösungen durch Bariumsalze gefällt; das niederfallende Bariumselenat unterscheidet sich dadurch vom Bariumsulfat, dass es beim Kochen mit Salzsäure sich in Bariumselenit verwandelt, dieses sich löst, und Schwefeldioxyd aus seiner Lösung rothes Selen fällt.

Mit Schwefel ist Selen in jedem Verhältniss zusammenzuschmelzen; isomorphe Gemische, welche, wenn sie auf 1 Atom Selen mehr als 4 Atome Schwefel enthalten, die Form der Selenkrystalle, bei höherem Gehalt an Schwefel dessen Form annehmen, krystallisiren aus Lösungen von Selen und Schwefel in Kohlenstoffsulfid aus (Bettendorf und vom Rath). Bestimmte Verbindungen beider Elemente entstehen beim Einleiten von Wasserstoffsulfid in eine wässrige Lösung von seleniger Säure, = gelbes Selendisulfid, und beim Einleiten von Wasserstoffselenid in wässrige Lösung von schwefliger Säure, = gelbes Schwefeldiselenid, jedoch beide nicht ganz rein. Als Schwefelverbindung ist das Selen wohl im Schwefel vorhanden (S. 367).

Tellur.

$\overset{\prime\prime}{\text{Te}}$. 128.

Dieses noch seltener als Selen vorkommende Element, welches in seinem chemischen Verhalten dem Schwefel und Selen sehr gleicht, deshalb trotz mancher metallischer Eigenschaften doch zu den Nichtmetallen gezählt wird, bietet kein pharmaceutisches Interesse. Es ist von Müller von Reichenstein 1782 in einigen siebenbürgischen Golderzen entdeckt, von Klaproth 1798 untersucht und nach tellus, die Erde, benannt, später ausführlich von Berzelius untersucht worden. In sehr kleiner Menge kommt es in den siebenbürgischen Erzen gediegen vor, mit Metallen, zum Theil gleichzeitig mit Schwefel verbunden, ist es in wenigen Mineralien von Siebenbürgen, Nordkarolina, vom Altai, im Schrifterz, $Au\,Ag_3\,Te_2$ — $Au\,Ag_5\,Te_3$, Blättertellur, $Au\,Pb_5\,Te_5\,S_6$, Tellursilber, $Ag_2\,Te$, Tellurwismuth, $Bi_2\,Te_3$, Tetradymit, $Bi_2\,Te_2\,S$. Letzterer bietet das Material zur Darstellung des Tellurs: Er wird fein gepulvert, entweder mit gleichviel calcinirter Soda gemischt mit Oel zum Brei geknetet, oder mit drei Theilen Weinsteinkohle (Kaliumcarbonat und Kohle) innig vermischt, bei Luftabschluss in einem eisernen Tiegel geglüht; dabei entstehen Alkalitellurid und -sulfid, welche sich beim Auslaugen der geglühten Masse mit Wasser lösen. Wird der weinrothe Auszug an der Luft stehen gelassen, oder Luft durch ihn geleitet, so oxydirt sich das Alkalisulfid und das Alkalimetall des Tellurids, das Tellur aber scheidet sich grösstentheils gleich, kleinerentheils nach Zusatz von Salzsäure als graues Pulver aus. Zur Reinigung wird es aus einer Porcellanretorte im Wasserstoffgasstrome destillirt. Als schwarzgraues Pulver scheidet sich Tellur auch beim Einleiten von Schwefeldioxydgas in eine erwärmte concentrirte wässrige Lösung der tellurigen Säure aus ($2\,SO_2 + H_2\,Te\,O_3 + H_2\,O = Te + 2\,H_2\,S\,O_4$).

Tellur ist silberweiss, metallisch glänzend, spröde, krystallisirt in Rhomboëdern, hat 6·25 spec. Gew., leitet Wärme und Elektricität sehr wenig, schmilzt gegen 500°, giebt noch höher bei Luftabschluss erhitzt gelben Dampf, dessen spec. Gewicht bei 1440° = 9·08 ist. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit hellblauer, grüngesäumter Flamme unter Entwicklung weissen Dampfs zu Tellurdioxyd, doch ohne dabei nach Rettig zu riechen.

In Kohlenstoffsulfid ist es unlöslich, in rauchender Schwefelsäure mit rother Farbe löslich (Unterschied von Selen). Salpetersäure oxydirt es zu telluriger Säure, Salpeter-Salzsäure zu geringem Theil auch zu Tellursäure; beim Zusammenschmelzen mit Salpeter giebt es tellursaures Salz.

Zu erkennen ist Tellur daran, dass es beim Erhitzen in der äusseren Löthrohrflamme auf Kohle einen weissen Beschlag von Tellurdioxyd giebt, der beim Erhitzen flüchtig ist, die darauf gerichtete Löthrohrflamme grün färbt, ohne jedoch den Rettiggeruch bemerken zu lassen. Auch lösen sich viele Tellurverbindungen in rauchender Schwefelsäure mit röthlicher Farbe auf, Selenverbindungen nicht.

Verbindungen. Mit Wasserstoff ist eine Tellurverbindung bekannt, Wasserstofftellurid, Tellurwasserstoff, H_2Te, die beim Einwirken von Salzsäure auf mit Zink zusammengeschmolzenem Tellur entsteht, in ihren Eigenschaften die grösseste Aehnlichkeit mit dem Wasserstoffselenid besitzt, in wässriger Lösung leicht unter Sauerstoffaufnahme aus der Luft braunes Tellur abscheidet.

Mit Chlor, Jod, Brom sind je zwei Verbindungen des Tellurs bekannt, die der Formel $TeCl_2$, ... und $TeCl_4$, ... entsprechend zusammengesetzt sind und Tellurdi-, resp. Tellurtetrachlorid, ... genannt werden. Sie werden fast sämmtlich aus den Elementen bei erhöhter Temperatur erhalten. Tellurtetrafluorid entsteht beim Verdunsten einer Lösung von Wasserstofffluoridgas in wässriger Lösung von telluriger Säure, erscheint fest, sublimirt beim Erhitzen als farblose, durchsichtige, sehr zerfliessliche Masse.

Mit Sauerstoff bildet Tellur zwei Oxyde, denen zwei Oxysäuren entsprechen:

TeO_2	Tellurdioxyd	$(OH)_2TeO$	Tellurige Säure
TeO_3	Tellurtrioxyd.	$(OH)_2TeO_2$	Tellursäure.

Tellurdioxyd, TeO_2, in Facebay in Siebenbürgen gefunden und Tellurit genannt, entsteht beim Erhitzen und Verbrennen des Tellurs an der Luft oder im Sauerstoffgase, scheidet sich beim Erkalten einer heissen Lösung von Tellur in concentrirter Salpetersäure krystallinisch aus. Es vermag mit gewissen Säuren Salze zu bilden, die durch Wasser zersetzt werden.

Tellurige Säure, H_2TeO_3, $= (OH)_2TeO$, scheidet sich als weisser, voluminöser Niederschlag beim Eingiessen einer Lösung von Tellur in heisser concentrirter Salpetersäure in Wasser aus, ist wenig in Wasser löslich, bildet neutrale und saure Salze, Tellurite und Hydrotellurite, ausserdem Tetratellurite, Verbindungen der Tellurite mit Tellurdioxyd. Nur theilweis in Wasser löslich lösen sich alle in Salzsäure, Schwefeldioxyd fällt aus letzterer Lösung Tellur (s. oben); aus alkalischer Lösung der Säure scheidet auch Traubenzucker beim Sieden der Mischung Tellur aus.

Tellurtrioxyd, TeO_3, wird beim Erhitzen der Tellursäure erhalten, wenn die Temperatur schwache Rothgluth nicht übersteigt; ist eine orangegelbe, krystallinische Masse, die über Rothgluth in Sauerstoff und Tellurdioxyd zerfällt, mit Wasser keine Tellursäure bildet.

Tellursäure, $H_2TeO_4, = (OH)_2TeO_2$. Tellur und tellurige Säure können durch Behandeln mit Salpetersäure zu Tellursäure nicht oxydirt werden, wohl aber werden sie beim Zusammenschmelzen mit Salpeter und einem Alkalicarbonat in Alkalitellurat übergeführt. Das aus diesem darzustellende Bariumtellurat giebt mit Schwefelsäure zersetzt eine Lösung von Tellursäure, aus der sie bei freiwilligem Verdunsten in flachen, sechsseitigen Prismen mit 2 Mol. Krystallwasser erhalten wird. Sie verliert bei 160° ihr Krystallwasser, wird eine undurchsichtige, in der Wärme gelbe, nach dem Erkalten farblose Masse, zersetzt sich bei weiterem Erhitzen erst in Wasser und Trioxyd, dann dieses in Dioxyd und Sauerstoff. Die Salze der zweibasischen Tellursäure, Tellurate und Hydrotellurate, sind von Selenaten und Sulfaten dadurch unterschieden, dass einige als in Wasser lösliche und unlösliche Modification auftreten; durch Glühen werden sie unter Sauerstoffabgabe, durch Erhitzen mit Salzsäure unter Chlorentwicklung in Tellurite umgewandelt.

Mit Schwefel verbunden kennt man Tellur im Tellurdisulfid, TeS_2, das als dunkelbrauner Niederschlag aus mit Wasserstoffsulfid gesättigter alkalischer Lösung eines Tellurits fällt, und Tellurtrisulfid, TeS_3, das aus sehr verdünnter Tellursäurelösung nach dem Sättigen mit Wasserstoffsulfid als schwarzgraues Pulver fällt, wenn sie einige Zeit verschlossen an einem warmen Orte stehen gelassen wird.

Stickstoff. Nitrogenium.

$\overset{\mathrm{III.\,V.}}{\mathrm{N}}$. 14.

Der drei- und fünfwerthig auftretende Stickstoff bildet zusammen mit Phosphor, Arsen und Antimon eine natürliche Gruppe von Elementen. Viele seiner Verbindungen finden in der Pharmacie und Medicin Verwendung, werden zum Theil fabrikmässig dargestellt und sind für den Aufbau und die Erhaltung des Thier- und Pflanzenorganismus von Wichtigkeit.

Allmälig ist Stickstoff entdeckt worden. 1644 beobachtete van Helmont das Verlöschen einer Lichtflamme in einem abgesperrten Luftvolumen; 1699 fand Mayow, dass, wenn Thiere einige Zeit in einem abgesperrten Luftvolumen gelebt hatten, eine nicht mehr athembare Luft zurückbleibe; Boyle erkannte 1692, dass durch das Athmen aus der Luft etwas fortgenommen werde, über dessen Natur er jedoch Nichts wusste, und Hawsbee zeigte 1710, dass Luft auch beim Hinüberleiten über gewisse glühende Metalle unathembar werde. Damit war eigentlich Stickstoff als Bestandtheil der Luft entdeckt. Aber man wurde sich dessen erst bewusst, als Rutherford 1772 nachwies, dass Luft durch den Athmungsprocess zwar mit nicht athembaren Dämpfen beladen werde, aber auch selbst einen Bestandtheil enthalte, der Athmung und Verbrennung nicht zu unterhalten vermöge, als Rutherford diese „mephitische Luft“ darstellte, indem er aus Luft, in der Thiere geathmet hatten, die entstandene fixe Luft (Kohlensäure) durch Kalilauge absorbiren liess, als gleichzeitig Pristley erkannt hatte, dass auch beim Verbrennen von Kohle in einem abgesperrten Luftvolumen sich fixe Luft erzeuge, nach deren Absorption durch Kalkwasser genau $^4/_5$ des ursprünglichen Luftvolumens zurückbliebe und diese „verdorbene“, nach damaliger Ansicht „phlogistisirte Luft“ weder Verbrennung noch Athmung zu unterhalten im Stande sei. Zwei Jahre später stellte Pristley Sauerstoffgas durch Erhitzen von Quecksilberoxyd dar; da Quecksilberoxyd beim Erhitzen von Quecksilber in atmosphärischer Luft sich bildete, so schloss er, dass dabei das Metall Sauerstoff aus der Luft aufnehme. Und als nun Lavoisier 1777 ermittelte, dass das bei längerem Erhitzen von Quecksilber in einem abgesperrten Luftvolumen gebildete Quecksilberoxyd genau $^1/_5$ der zu seiner Bildung verbrauchten Luft an Sauerstoff enthielt und diesen beim Erhitzen wieder abgebe, da sah er die Luft als ein Gemenge von 1 Vol. Sauerstoff und 4 Vol. eines nicht athembaren Gases an. Er erklärte letzteres 1787 für ein Element, nannte es Azote (a privativum, ζώη, Leben), gab ihm das Symbol Az. Später ist es Stickstoff genannt, dann der Name Nitrogène von Chaptal eingeführt, als das Element im Salpeter aufgefunden war (nitrum, Salpeter, γεννάω, ich erzeuge), darnach der lateinische Name Nitrogenium gebildet und das chemische Zeichen N für Stickstoff gewählt.

Im freien Zustande ist Stickstoff in der atmosphärischen Luft mit Sauerstoff und wenig anderen Gasen zu 77 Gewichts-, oder 79·2 Volumprocenten gemengt enthalten, darin nicht mit Sauerstoff chemisch verbunden (S. 276); verbunden kommt er vor: im Ammoniak mit Wasserstoff zu 82·35 Procent, in der Salpetersäure mit Sauerstoff und Hydroxyl, in deren Salzen, im Cyan mit Kohlenstoff, in vielen organischen Substanzen des Thier- und Pflanzenreichs, z. B. den Proteïnstoffen, dem Harnstoff, der Harnsäure, den Alkaloiden, in vielen Zersetzungsproducten dieser organischen Substanzen.

Stickstoff wird leicht aus der Luft durch Stoffe ausgeschieden, welche nur ihren Sauerstoff aufzunehmen vermögen. Wird in einem auf Wasser schwimmenden Porzellanschälchen ein Stückchen Phosphor entzündet und darüber eine Glasglocke gestürzt, so verbrennt der Phosphor auf Kosten des Sauerstoffs der Luft zu Pentoxyd, das sich im Wasser als Phosphorsäure löst, während $^4/_5$ der in der Glocke vorhanden gewesenen Luft als Stickstoff hinterbleiben. Auch ohne den Phosphor zu entzünden vermag er den Sauerstoff aufzunehmen. Statt des Phosphors können andere leicht oxydirbare Substanzen verwendet werden. Bringt man z. B. in eine lufterfüllte Glasflasche eine Lösung von Kaliumsulfid, oder nach einander eine Eisenvitriollösung und Natronlauge, welche zusammen leicht sich oxydirendes Eisenhydroxydul bilden, oder eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure, verschliesst die Flasche sogleich, schüttelt sie eine Zeit lang tüchtig, öffnet sie dann mit dem Hals nach unten gekehrt unter Wasser, so steigt dieses bis zu $^1/_5$ hinein und $^4/_5$ des Inhalts ist Stickstoff. Doch ist so gewonnener Stickstoff nicht ganz sauerstofffrei. Rein wird er erhalten, wenn im Freien gesammelte Luft aus einem Gasometer langsam erst durch einen mit Kalilauge gefüllten sogenannten Kugelapparat, dann durch ein mit

Calciumchlorid gefülltes Glasrohr, endlich durch ein längeres, glühendes, mit Kupferspänen gefülltes Glasrohr geleitet, und unter einer mit Quecksilber gefüllten und abgesperrten Glasglocke angesammelt wird. Die Kalilauge absorbirt die der Luft in geringer Menge beigemischte Kohlensäure, das Calciumchlorid ihr Wasser, die glühenden Kupferspäne oxydiren sich unter Sauerstoffaufnahme und Stickstoff allein gelangt unter die Glasglocke. Da die Reaction zwischen Kupfer und Sauersoff der Luft aufhört, sobald die Oxydschicht einigermassen dick ist, so muss eine sehr grosse Menge Kupferspäne verwendet werden, oder nach Harcourt's und Lupton's Vorschlage die Luft vorher durch concentrirte wässrige Ammoniaklösung geleitet werden. Das auf diese Weise der Luft beigemengte Ammoniak reducirt das gebildete Kupferoxyd alsbald wieder, die Operation kann bis zum Erschöpfen der Ammoniakquelle fortgesetzt werden; nur muss das entstehende Stickstoffgas noch von seinem Wassergehalt befreit werden.

Stickstoff ist ausserdem zu gewinnen: Beim Erhitzen von Ammoniumnitrit neben Wasser ($NH_4NO_2 = N_2 + 2\,H_2O$); beim Erhitzen eines Gemenges von Ammoniumchlorid und Ammoniumnitrat neben Wasser und Chlor ($2\,NH_4Cl + 4\,NH_4NO_3 = 5\,N_2 + 12\,H_2O + Cl_2$); beim Einwirken von Chlor auf wässrige Ammoniaklösung, wobei für überschüssiges Ammoniak zu sorgen ist, damit heftig explodirender Chlorstickstoff nicht entsteht ($8\,NH_3 + 3\,Cl_2 = 6\,NH_4Cl + N_2$): beim Erhitzen von gleichen Theilen Ammoniumchlorid und Kaliumbichromat neben Chromoxyd, Wasser und Kaliumchlorid ($2\,NH_4Cl + K_2Cr_2O_7 = N_2 + CrO_3 + 4\,H_2O + 2\,KCl$).

Selten gelingt es nach diesen Methoden reines Stickstoffgas zu erhalten, selbst das durch Erhitzen von Ammoniumnitrit gewonnene ist nicht frei von Stickstofftrioxyd. Reiner schon erhält man es nach Knapp's Vorschlage beim Erhitzen einer concentrirten Lösung von Ammoniumchlorid und Natriumnitrit ($NH_4Cl + NaNO_2 = NaCl + 2\,H_2O + N_2$), ganz rein und sehr leicht aber nach einem von Gibbs angegebenen Verfahren. Natriumnitrit und Ammoniumnitrat oder -sulfat wirken in gemeinschaftlicher Lösung, wenn sie neutral oder alkalisch ist, nicht auf einander ein; kommt Essigsäure dazu, so entwickelt sich stürmisch Stickstoffgas, aber es ist nicht frei von Stickstofftrioxyd. Gibbs setzt nun zu dem Gemenge beider Salzlösungen eine concentrirte Lösung von Kaliumbichromat in ziemlichem

Ueberschuss und erreicht dadurch, die gewöhnlich alkalisch reagirende Salzlösung nicht nur zu neutralisiren, sondern auch sauer zu machen, dann das etwa entstehende Stickstofftrioxyd gleich in Salpetersäure überzuführen; der Process ist also auszudrücken durch die Gleichung:

$$NaNO_2 + NH_4NO_3 = NaNO_3 + 2\,H_2O + N_2.$$

Böttger empfiehlt einen Glaskolben etwa zur Hälfte mit 90 cbcm Wasser, 10 g fein gepulvertem Kaliumbichromat, ebenso viel Ammoniumnitrat und Natriumnitrit zu füllen, die Mischung schwach zu erwärmen, das leicht und gleichmässig sich entwickelnde reine Stickstoffgas mittelst eines auf den Kolben gesteckten Gasleitungsrohres fort zu führen und aufzusammeln.

Stickstoff ist ein farbloses, geruch- und geschmackloses Gas von 0·9713 spec. Gewicht, das 1878 von Cailletet condensirt worden ist. Es wurde rein und trocken in einer starkwandigen Glasröhre bei 13° einem Druck von 200 Atmosphären ausgesetzt, dann rasch ausgedehnt und erschien darauf in eine Masse verwandelt, die einer pulverisirten Flüssigkeit ähnlich sah, deutlich Tropfen erkennen liess. Es ist indifferent gegen fast alle Körper, zersetzt sie nicht, verbindet sich nur mit glühendem Bor und Titan direct, unterhält Athmung und Verbrennung nicht, lässt sich nicht entzünden, sein Spectrum zeigt eine grosse Anzahl Linien im Violett, (s. Spectraltafel 14). Es ist wenig in Wasser, etwas mehr in Weingeist löslich; 1 Vol. Wasser absorbirt bei 0° und 760 mm Druck 0·02035, bei 10° = 0·01607, bei 15° = 0·01478 Vol. Stickstoff. Wenn man nach Berthelot durch Stickstoff und Wasserdampf 8 bis 10 Stunden lang den elektrischen Funken eines Inductionsapparates schlagen lässt, so entsteht Ammoniumnitrit, bei schwachen elektrischen Entladungen tritt die Bildung nicht ein.

Zu erkennen ist Stickstoff an seiner Indifferenz gegen Reagentien, man benutzt sie zu seiner Bestimmung in Gasgemischen, er hinterbleibt, wenn die übrigen Gase von geeigneten Stoffen absorbirt, oder mit andern verbunden worden sind. Seine Bestimmung findet statt z. B. bei Analyse der atmosphärischen Luft, welche aus Stickstoff, Sauerstoff, Wasserdampf, sehr kleinen Mengen Kohlendioxyd und Ammoniumsalzen, Spuren unorganischer Salze besteht, auch in ihren unteren Schichten sehr geringe Spuren thierischer und pflanzlicher Gebilde, mikroskopische Keime niederer Organismen enthält.

Um den Stickstoff der Luft zu bestimmen wird ein bestimmtes Volumen derselben in ein Absorptionsrohr, ein etwa 0·3 m langes, mit seinem zugeschmolzenen Ende nach oben gekehrtes, vertical stehendes, calibrirtes Glasrohr (S. 282) gebracht, das mit Quecksilber abgesperrt ist. Das Volumen der Luft wird genau bestimmt, auf 0° und normalen Barometerstand reducirt (S. 27), in dasselbe eine an einem langen Kupferdraht befestigtes Stückchen Phosphor gebracht, das allmälig den Sauerstoff der Luft aufnimmt. In Folge dessen steigt das Quecksilber langsam in der Röhre in die Höhe. Nachdem sich das Luftvolumen nicht mehr ändert, wird es nach dem Herausziehen des Phosphorstückchens bestimmt und wieder auf 0° und Normalbarometerstand reducirt vom ursprünglichen Luftvolumen abgezogen: Das zurückgebliebene Gasvolumen ist der Stickstoff des angewendeten Luftvolumens; 1 cbcm Stickstoff wiegt bei 0° und 760 mm Barometerstand 1·2545 mg (1 cbcm Luft unter denselben Verhältnissen 1·2932 mg).

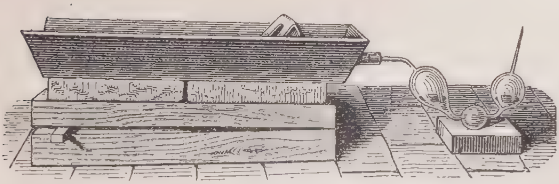
Zu genaueren Bestimmungen des Stickstoffs in der Luft wird ein bestimmtes Volumen derselben in ein Eudiometer von etwa 7 bis 9 dm Länge und 25 mm Durchmesser gebracht, das mit seinem zugeschmolzenen Ende nach oben gerichtet vertical stehend unten durch Quecksilber abgesperrt ist (S. 282). In das Luftvolumen wird eine an langem Platindraht befestigte Kaliumhydroxydkugel gebracht und eine Zeit lang darin gelassen, damit von ihr Kohlendioxyd und Wasserdampf der Luft absorbirt werden kann; dann wird die Kugel herausgezogen und nun genau das Volumen der jetzt kohlensäurefreien, trocknen Luft unter Berücksichtigung von Temperatur und Barometerstand bestimmt. Man kann die Luft auch kohlensäure- und wasserfrei erhalten, wenn man sie in einen Glaskolben bringt, an dessen Wandung innen ein Stückchen Kaliumhydroxyd und ein Stückchen Calciumchlorid mittelst eines Tropfen Wassers ankrystallisirt sind und dessen Hals darnach in eine Spitze ausgezogen und zugeschmolzen ist. Nach einiger Zeit wird die Spitze des Glaskolbens unter der Oeffnung des mit Quecksilber gefüllten und abgesperrten Eudiometers abgebrochen, die kohlensäurefreie trockne Luft steigt hinein, ihr Volumen wird bestimmt.

Nunmehr werden zu etwa 1 Vol. Luft 3 bis 5 Vol. Wasserstoffgas in das Eudiometer gebracht, nach genauer Feststellung des Gesammtvolumens wie S. 283 angegeben das Gemisch im

Eudiometer mittelst des elektrischen Funkens entzündet, wobei sich unter Explosion 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff zu Wasser vereinigen, in Folge dessen das Gesammtgasvolumen sich vermindert und das Quecksilber ins Eudiometer steigt. Wird das zurückgebliebene Gasvolumen unter Berücksichtigung von Temperatur, Barometerstand und Tension des Wasserdampfs bestimmt und vom Gasvolumen vor der Explosion abgezogen, so ist $^1/_3$ des Restes Sauerstoff der angewandten Luft, $^2/_3$ aber sind Wasserstoff. Nach Abzug dieses letzteren vom überhaupt hinzugesetzten Wasserstoff bleibt der unverbundene Rest desselben, und wird dieser von dem nach der Explosion zurückgebliebenen Gasvolumen abgezogen, so bleibt das in der angewandten Luft enthalten gewesene Volumen Stickstoff.

Häufiger als freier Stickstoff ist Stickstoff in Verbindungen zu bestimmen. Kommt er als Ammoniak vor, so kann er nach Zersetzung desselben durch Elektrolyse volumetrisch bestimmt werden; kommt er als gebundenes Ammoniak in Ammoniumverbindungen vor, so geben diese beim Kochen mit Natronlauge den Stickstoff als Ammoniak, aus dessen Menge die des Stickstoffs zu berechnen ist; kommt der Stickstoff aber anderweitig verbunden vor, z. B. in vielen organischen Substanzen, Proteïnstoffen, Guano, Düngematerialien, so muss er erst in Ammoniak übergeführt und aus dessen Menge die des Stickstoffs berechnet werden. Derartige Bestimmungen beruhen darauf, dass sowohl Ammoniakverbindungen wie andere stickstoffhaltige Stoffe, bei Gegenwart organischer Stoffe theilweis auch Nitrate, beim Glühen mit Natronkalk ihren Stickstoff als Ammoniak entwickeln, welches von Schwefelsäure leicht aufgenommen wird und durch Titrirung der letzteren mit Natriumhydroxydlösung bestimmt werden kann. Dazu verwendet man folgenden Apparat, Fig. 122. In ein 45 cm langes böhmisches Glasrohr von 10 bis 15 mm Durchmesser, dessen eines Ende in eine umgebogene, verschlossene Spitze ausgezogen ist, wird zuerst mittelst eines Glasstabes ein Asbestpfropfen gesteckt, auf diesem eine 5 bis 6 cm lange Schicht von

Fig. 122.



grob gepulvertem Natronkalk*), dann die in einem Glasröhrchen abgewogene fein gepulverte stickstoffhaltige Substanz, z. B. Guano, und auf diese eine 5 bis 6 cm lange Schicht von fein gepulvertem Natronkalk geschüttet. Dann wird der eingeschüttete Guano im vertical gehaltenen Rohr sogleich mittelst eines langen, an einem Ende spiralförmig gewundenen Drahtes mit der darüber liegenden Schicht Natronkalk gut gemischt, wieder eine 5 cm lange Schicht Natronkalk zugeschüttet, in dieser der Draht sorgfältig abgespült, dann das Rohr bis etwa 5 cm von seinem offenen Ende mit Natronkalk angefüllt, ein Asbestpfropf darauf gelegt und nun das offene Ende des Rohres mittelst eines durchbohrten Korks mit einem Varrentrapp-Will'schen Apparat verbunden. Dieser wird mit 15 cbcm Normalschwefelsäure**) gefüllt, welche in ein Becherglas eingemessen und aus diesem in den Apparat eingesogen werden, wobei zu beachten ist, dass der an der Spitze des Apparates hängen gebliebene Tropfen mit Wasser abgespült, und dieses Wasser zusammen mit dem im Becherglase befindlichen Säurerest aufbewahrt werden muss.

Nachdem im so vorgerichteten Glasrohr durch geeignetes Aufklopfen seiner ganzen Länge nach über der Füllung etwas freier Raum entstanden ist, wird es in einem Verbrennungsofen in der Weise erhitzt, dass zuerst der dem Apparat zunächst liegende und der am Ende des Rohrs befindliche Natronkalk, dann erst allmälig der mit Guano gemischte zum Glühen, schliesslich zum starken Glühen kommt. Sobald keine Verbrennungsgase mehr durch die Schwefelsäure im Apparat gehen, vielmehr die Schwefelsäure in die dem Verbrennungsofen zugekehrte Kugel des Apparates steigt und in ihr bleibt, wird an die Spitze des Apparates ein Gummischlauch gesteckt und mit ihm Luft durch Rohr und Apparat nach dem Abbrechen der Spitze des Verbrennungsrohres gesogen. Hiernach wird der Apparat vom Verbrennungsrohr abgenommen, sein Inhalt in dasselbe Becherglas gebracht, in welchem die Schwefelsäure vorher war und der Apparat mit Wasser gut ausgespült. Das bei dieser Verbrennung entwickelte Ammoniak ist von der Schwefelsäure vollständig aufgenommen; sie bedarf weniger titrirte Natriumhydroxydlösung (3 cbcm = 1 cbcm Normalschwefelsäure) zur Neutralisation als vorher, woraus sich die Menge des entwickelten Ammoniaks, daraus die des gesammten Stickstoffs berechnen lässt. Ist z. B. 1 g Guano mit Natronkalk geglühet, sind 15 cbcm Normalschwefelsäure in den Apparat gebracht und nach der Verbrennung noch 18 cbcm Natriumhydroxydlösung zu ihrer Neutralisation verbraucht, so entsprechen diese 18 : 3 = 6 cbcm Normalschwefelsäure, und es sind 15 ÷ 6 = 9 cbcm Normalschwefelsäure durch das entwickelte Ammoniak neutralisirt worden. Da 1 cbcm Normalschwefelsäure = 0·049 g H_2SO_4, = 0·017 g NH_3, = 0·014 g N entspricht, so entsprechen 9 cbcm Normalschwefelsäure 9 × 0·014 = 0·126 g N, welche 1 g Guano enthalten muss; 100 g enthalten also 12·6 g, der Guano enthält 12·6 Proc. Stickstoff ins Gesammt.

---

*) In concentrirte Natronlauge wird soviel Kalk eingetragen, dass auf 2 Th. des letzteren 1 Th. Natriumhydroxyd kommen; die Mischung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand im Tiegel geglühet und nach dem Erkalten zerrieben.

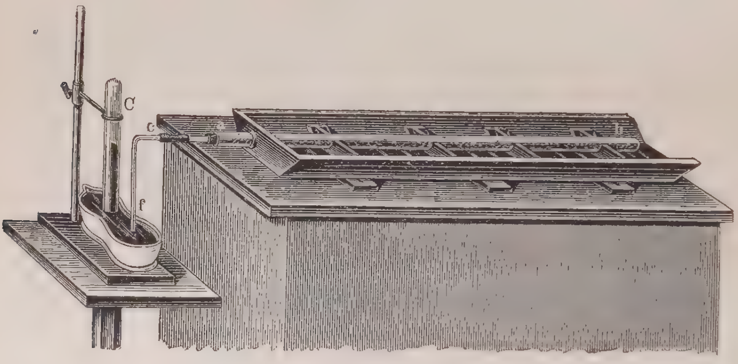
**) 49 g Schwefelsäure, H_2SO_4, mit Wasser zu 1 l verdünnt.

Bei dieser Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen wird sowohl der in organischer Verbindung, als der in Ammoniumverbindungen vorkommende Stickstoff als Ammoniak entwickelt und bestimmt. Wird letzterer für sich in einer Substanz bestimmt (s. unten), die Sticksoff in beider Form gebunden enthält, so muss die Menge desselben von der durch Verbrennen mit Natronkalk gefundenen Gesammtmenge Stickstoff abgezogen werden, um den Stickstoff zu erhalten, welcher anderweitig darin verbunden enthalten ist.

Bei einer Verbrennung mit Natronkalk wird der Stickstoff nicht als Ammoniak entwickelt, der in organischen Verbindungen mit Sauerstoff verbunden, namentlich als NO_2 und NO in den sogenannten Nitroverbindungen, z. B. dem Nitrobenzol, der Pikrinsäure enthalten ist. Aus solchen Verbindungen wird er als Stickstoff entwickelt und sein Volumen gemessen, gewöhnlich nach der

Methode von Dumas. Den dazu gebräuchlichen Apparat zeigt Fig. 123. In ein 70 bis 80 cm langes Verbrennungsrohr, das an einem Ende *b* rund zugeschmolzen ist, bringt man eine etwa 12 cm lange Schicht gröblich gepulvertes Natriumhydrocarbonat, das beim Glühen Kohlendioxyd liefert. Darauf folgt, durch einen Asbestpfropfen getrennt, eine 4 bis 6 cm lange Schicht von gepulvertem Kupferoxyd, dann die etwa 20 cm einnehmende Mischung der abgewogenen stickstoffhaltigen Substanz (etwa 3 bis 6 dg) mit gepulvertem Kupferoxyd, nach dieser eine 20 cm lange Schicht gekörntes Kupferoxyd und schliesslich eine 15 bis 20 cm lange Kupferspirale. Das Rohr schliesst bei *a* ein Kork mit Gasleitungsrohr *cf*. Man klopft im Verbrennungsrohr einen Canal, legt es in einen Verbrennungsofen und erhitzt allmälig

Fig. 123.



erst das hintere Ende des Rohrs etwa 6 cm lang zum Glühen, damit sich aus einem Theil Natriumhydrocarbonat Kohlendioxyd entwickelt, dieses alle Luft aus dem Rohr verdrängt, das Rohr mit Kohlendioxyd erfüllt ist. Nach einiger Zeit taucht man das Gasleitungsrohr unter Quecksilber, prüft mittelst eines mit Kalilauge gefüllten und darüber gestürzten Röhrchens, ob das sich entwickelnde Gas vollständig absorbirt wird, also nur Kohlendioxyd ist. Ist das schliesslich der Fall, so lässt man das Gas in den calibrirten und ausgemessenen Cylinder *C* treten, der zu $^2/_3$ mit Quecksilber, zu $^1/_3$ mit concentrirter Kalilauge gefüllt, mit Hülfe einer mattgeschliffenen Glasplatte umgestürzt worden ist. Nun erhitzt man erst den vorderen Theil des Rohres von *a* nach *b*, schreitet damit fort, glühet zuletzt auch den hinteren Theil des Rohrs, um wieder Kohlendioxyd zu entwickeln, damit durch dieses aller Stickstoff in den Cylinder getrieben wird.

Hierbei wird nicht nur Kohlenstoff und Wasserstoff, sondern auch Stickstoff der organischen Substanz oxydirt, es entstehen Kohlendioxyd, Wasser und Stickstoffoxyde, von denen nur letztere, indem sie durch die glühende Kupferspirale im Verbrennungsrohr gehen, zu Stickstoff reducirt werden. Dieser allein sammelt sich im Cylinder an, das Kohlendioxyd wird von der Kalilauge absorbirt.

Wenn eine Zunahme des Gasvolumens im Cylinder nicht mehr erfolgt, auch beim Bewegen desselben das Gasvolumen nicht mehr abnimmt, also alles Kohlendioxyd absorbirt ist, hebt man den Cylinder in ein hohes und weites Glasgefäss mit Wasser, wobei man ihn unten mit einem Quecksilber enthaltenden Schälchen schliesst. Quecksilber und Kalilauge sinken im Wasser zu Boden, werden durch Wasser ersetzt, man taucht den Cylinder so tief ins Wasser, dass es inner- und ausserhalb desselben gleich hoch steht, das Gas also unter dem Atmosphärendruck steht, und notirt das Gasvolumen V, Barometerstand h und Temperatur des Wassers t. Darauf reducirt man das abgelesene Gasvolumen auf 0° und 760 mm Druck (S. 27), beachtet auch die Tension des Wasserdampfs bei der herrschenden Temperatur in Millimetern p (S. 199) und erhält das Volumen Stickstoff bei 0° und 760 mm Druck V^1 nach der Gleichung

$$V \cdot \frac{h - p}{760} \cdot \frac{273}{273 + t} = V^1.$$

Da nun 1 cbcm Stickstoff bei 0° und 760 mm Druck = 0·00125456 g wiegt, so kann man leicht den Stickstoffgehalt der verbrannten Substanz aus dem Volumen in Grammen berechnen.

Verbindungen. Lässt sich Stickstoff auch nur mit wenigen Elementen direct verbinden, so verbindet er sich doch mit vielen auf indirectem Wege.

Mit Wasserstoff verbunden findet sich Stickstoff nur im

Ammoniak, NH_3. Die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Verbindung kommt selten, auch nur in geringer Menge frei in der Natur vor; aber mit Säuren zu Ammoniumsalzen verbunden findet es sich häufiger, so als Ammonium-Carbonat, -Nitrat und -Nitrit in der atmosphärischen Luft, in den atmosphärischen Niederschlägen, als Ammonium-Sulfat und -Chlorid in vulkanischen Gegenden im Boden, in Lavaspalten thätiger Vulkane, in der Nähe brennender Steinkohlenlager, in den Dämpfen der Borsäure-Fumarolen am Monte Cerboli im früheren Toscana neben Ammoniumborat. Ammoniumsalze sind in geringer Menge sogar ziemlich verbreitet, in Steinkohlen, im Steinsalz, in Thon- und Mergelboden, in fliessenden und stehenden Gewässern, im Meerwasser, ferner in Pflanzensäften und thierischen Secreten, in der von Menschen ausgeathmeten Luft, im Harn der Vögel und Reptilien als saures Ammoniumurat, nur spurenweis im Harn der Säugethiere.

Ammoniak bildet sich aus seinen Elementen, wenn in einem

Gemisch von 1 Vol. Stickstoff und 3 Vol. Wasserstoff mittelst Inductionsapparates dunkle elektrische Entladungen erfolgen (Donkin); wenn leicht oxydirbare Metalle mit Luft und Wasser gleichzeitig in Berührung sind, z. B. Eisen an feuchter Luft rostet; wenn Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs zusammen mit Wasserstoff über erhitzten Platinschwamm geleitet werden, z. B. Stickoxyd und Wasserstoff ($2\,NO + 5\,H_2 = 2\,NH_3 + 2\,H_2O$), (Kuhlmann), oder Wasserstoff im Entstehungsmomente auf salpetersaure, oder salpetrigsaure Salze einwirkt; wenn einige Metalle, wie Zinn, Eisen, mit concentrirter Salpetersäure behandelt werden, wobei das entstandene Ammoniak sogleich in Ammoniumnitrat verwandelt wird ($2\,Sn_2 + 10\,HNO_3 = 4\,Sn(NO_3)_2 + 3\,H_2O + NH_4NO_3$), oder mit Natronlauge und feinem Zinkpulver gemischte Lösungen salpetersaurer Salze erhitzt werden ($NaNO_3 + 7\,NaOH + 2\,Zn_2 = 4\,Zn(ONa)_2 + 2\,H_2O + NH_3$) (Schulze). Ammoniak tritt in grosser Menge auf bei der Fäulniss und Verwesung stickstoffhaltiger thierischer und pflanzlicher Stoffe, von Blut, Fleisch, Harn, Proteïnstoffen, namentlich bei Abwesenheit von Basen, die sonst die Bildung von Salpetersäure veranlassen, auch bei trockener Destillation dieser Stoffe unter Luftabschluss für sich, oder nach Zusatz von Alkalihydrat neben reichlichen Mengen von Ammoniumcarbonat. Der durchschnittlich 2 Procent betragende Stickstoff der Steinkohlen wird bei ihrer Destillation für Leuchtgasfabrikation grösstentheils in Ammoniak verwandelt, das in dem zugleich entstehenden und überdestillirenden Wasser als solches, auch als Ammonium-Carbonat, -Sulfid, -Thiosulfat und Sulfocyanid gelöst bleibt. Dieses als Nebenproduct bei der Steinkohlengasfabrikation gewonnene Gaswasser liefert jetzt fast ausschliesslich die Ammoniumsalze, Ammoniumsulfat und Ammoniumchlorid (s. Ammoniumsalze), aus denen das Ammoniak dargestellt wird.

Wie alle Ammoniumsalze liefert Ammoniumchlorid beim Erhitzen mit Alkalihydroxydlösungen, oder Hydroxyden der alkalischen Erdmetalle neben den entsprechenden Salzen Ammoniakgas:

$$NH_4Cl + NaOH = NaCl + H_2O + NH_3;$$
$$2\,NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2\,H_2O + 2\,NH_3.$$

So stellte auch zuerst Pristley 1774 das Gas aus sal ammoniacum (Salmiak, Ammoniumchlorid) und gelöschtem Kalk (Calciumhydroxyd) dar, sammelte es unter einer Glasglocke über Quecksilber und nannte es „alkalische Luft“, während es Andere

Alcali volatile salis ammoniaci bezeichneten, Bergmann 1782 den Namen zu Ammoniacum abkürzte. Man erhitzt in einem mit Gasleitungsrohr versehenen Glaskolben eine Mischung von 1 Th. Salmiakpulver und 2 Th. mit Wasser zu Pulver gelöschtem Kalk, lässt das zuerst entweichende lufthaltige Gas fortgehen, das dann folgende durch einen mit Kalkstückchen gefüllten Cylinder treten, und das dadurch getrocknete Gas direct unter eine mit Quecksilber gefüllte und abgesperrte Glasglocke sammeln. Die für die Zersetzung des Ammoniumsalzes genommene Menge Kalk ist zwar zu gross (s. S. 438), allein die Zersetzung erfolgt um so vollständiger; zum Trocknen des Gases können Schwefelsäure oder Calciumchlorid nicht verwendet werden, da sie sich mit Ammoniak verbinden.

Ammoniak ist ein farbloses, eigenthümlich stechend riechendes, brennend alkalisch schmeckendes Gas von 0·566 spec. Gewicht, bezogen auf Luft von gleicher Temperatur = 1 (Jolly); 1 l wiegt bei 0° und 760 mm Druck 0·7616 g. Es ist nicht athembar, obgleich es mit Luft verdünnt eingeathmet nicht schädlich wirkt. Durch Abkühlung auf — 40°, ebenso bei 15° durch 7, bei 28° durch 10 Atmosphären Druck wird es flüssig, im flüssigen Zustande in einem Gemisch von festem Kohlendioxyd und Aether auf — 75° abgekühlt sogar fest.

Die Condensation des Ammoniaks gelingt leicht durch Erhitzen von Silberchlorid-Ammoniak, $(NH_3)_2AgCl$, (erhalten durch Ueberleiten von trockenem Ammoniakgas über trockenes Silberchlorid) in dem längeren Schenkel eines in spitzem Winkel gebogenen, starkwandigen, zugeschmolzenen Glasrohrs, während dessen kürzerer Schenkel in einer Mischung von Eis und krystallisirtem Calciumchlorid gekühlt wird. Das Silberchlorid-Ammoniak schmilzt bei 38°, zersetzt sich bei 115° in Silberchlorid und Ammoniak, und der Druck auf das Gas genügt, um einen Theil desselben im abgekühlten Schenkel zu verdichten. Flüssiges Ammoniak ist farblos, leicht beweglich, stark lichtbrechend, hat 0·6234 spec. Gewicht bei 0° auf Wasser von 0° bezogen (Jolly), siedet bei — 33·7° (Bunsen), bedarf zum Verdampfen sehr vieler Wärme, dient deshalb auch zur künstlichen Eisbereitung im Carré'schen Apparat (S. 311). Festes Ammoniak ist eine durchsichtige, kaum riechende Masse.

Bei anhaltendem Hindurchschlagen elektrischer Funken wird 1 Vol. Ammoniakgas in 3 Vol. Wasserstoff und ein 1 Vol. Stickstoff zersetzt, die sich zu 2 Vol. condensiren; 1 Vol. Ammoniakgas besteht demnach aus 1·5 Vol. Wasserstoff und 0·5 Vol. Stickstoff. Ebenso zerfällt Ammoniak in Glühhitze unter Verdoppelung seines Volumens in Stickstoff und Wasserstoff. Für sich unentzündlich, lässt sich aber ein Gemisch von Ammoniak und Sauerstoff entzünden, es verbrennt mit fahler Flamme zu Stickstoff, Wasser, Ammoniumnitrit und Stickstoffdioxyd; die Verbrennung erfolgt mit schwacher Explosion, wenn man etwas concentrirte wässrige Ammoniaklösung in einem Glaskolben erhitzt, dabei reichlich Ammoniakgas entwickelt, zugleich in die Lösung mittelst Glasrohres Sauerstoff einleitet, und entweder der Oeffnung des Glaskolbens eine Flamme nähert, oder nach Kraut in das Gasgemenge eine glühende Platinspirale taucht. Oder taucht man das am unteren Ende nach oben umgebogene Sauerstoffleitungsrohr etwas in den Glaskolben ein, in dem Ammoniaklösung siedet, so lässt sich der Sauerstoff entzünden und verbrennt gleichsam im Ammoniakgase mit gelblichgrüner Flamme. Durch Ozon wird Ammoniak in Ammoniumnitrit, Ammoniumnitrat und Wasserstoffsuperoxyd verwandelt (S. 290). Chlor entzündet sich von selbst im Ammoniak, fährt fort zu brennen unter Bildung von Stickstoff und weissen Nebeln von Ammoniumchlorid; von trockenem Schwefel wird Ammoniakgas absorbirt, beim Erhitzen entstehen Ammoniumsulfid und Stickstoff [$3\,S_2 + 16\,NH_3 = 2\,N_2 + 6\,(NH_4)_2S$] (Jones).

Ammoniakgas bläuet rothes Lackmuspapier, röthet vorübergehend gelbes Curcumapapier, besitzt basische Eigenschaften indem es Säuren neutralisirt und mit ihnen Salze bildet, in denen jedoch nicht Ammoniak, sondern das einwerthige Radikal Ammonium, NH_4, für Wasserstoff in die Säure eingetreten ist:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl,\quad \text{Ammoniumchlorid.}$$
$$2\,NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4,\quad \text{Ammoniumsulfat.}$$

Die so gebildeten Ammoniumsalze gleichen in vielen Beziehungen den Alkalisalzen, der metallische Charakter ihres Radikales tritt auch in einem darzustellenden Ammoniumamalgam hervor; sie werden daher bei den Metallen und ihren Salzen erörtert werden. Mit Säureanhydriden zusammengebracht bildet das Ammoniak Aminsäuren oder Amide, Säuren, in denen theilweis oder ganz die Hydroxylgruppe (OH) durch eine Amidogruppe (NH_2) ersetzt ist; mit gewissen Metallen oder ihren Salzen bildet es theils ammoniakhaltige Verbindungen, theils Metallamine, Metallhydroxyde, denen OH-gruppe durch die NH_2-gruppe ersetzt ist; mit vielen organischen Verbindungen zersetzt es sich in der Weise unter Entstehung organischer Basen, dass an die Stelle von einem oder mehreren Atomen Wasserstoff im Ammoniak die entsprechende Anzahl gleichwerthiger organischer Radikale eintritt (s. organische Basen).

In Wasser und Weingeist ist Ammoniak unter Wärmeentwicklung, bei steigender Temperatur abnehmend, löslich: 1 Vol. Wasser absorbirt nach Bunsen und Carius

bei 0° = 1050 Vol. Gas. bei 15° = 727 Vol. Gas.
5 = 918 „ „ 20 = 654 „ „
10 = 813 „ „ 25 = 586 „ „

100 g Wasser nehmen bei 760 mm Barometerstand auf nach Roscoe und Dittmar

bei 0° = 87·5 g bei 16° = 58·2 g bei 30° = 40·3 g
6 = 75·1 „ 20 = 52·6 „ 36 = 34·3 „
10 = 67·9 „ 24 = 47·4 „ 40 = 30·7 „
12 = 64·5 „ 28 = 42·6 „ 46 = 25·9 „

Lösungen von Ammoniak in Wasser und Weingeist sind in der Pharmacopoea germanica enthalten:

a) Wässrige Ammoniaklösung, Salmiakgeist, Liquor ammonii caustici (Aetzammoniakflüssigkeit, Spiritus salis ammoniaci causticus). Man kann verschiedener Ansicht darüber sein, ob wässrige Ammoniaklösung eine Lösung von Ammoniakgas, oder von noch nicht isolirtem Ammoniumhydroxyd, NH_4OH, sei, das sich beim Zusammentreffen des Ammoniaks mit Wasser erst bilde ($NH_3 + H_2O = NH_4OH$). Für letztere Ansicht spricht, dass aus Ammoniak sehr beständige Ammoniumbasen dargestellt werden, welche wie Alkalihydroxyde sich mit Säuren zu Salzen verbinden, und, wie z. B. Tetraäthylammoniumhydroxyd, $N(C_2H_5)_4OH$, als Ammoniumhydroxyde aufzufassen sind, in denen vier Wasserstoffatome des Ammoniums durch vier einwerthige organische Radikale (Aethyl) ersetzt sind; es spricht dafür die grosse Aehnlichkeit zwischen Ammoniaklösung und den Lösungen von Alkalihydroxyden in ihrem chemischen Verhalten. Allein gegen diese Ansicht sprechen die Resultate der 1871 von J. Thomson ausgeführten Untersuchungen über die Neutralisationswärme der Ammoniaklösung. Während die Lösungen aller Hydroxyde der Alkali- und Erdalkalimetalle in Bezug auf dieselbe Säure annähernd dieselbe Neutralisationswärme besitzen, beim

Neutralisiren von 1 Mol. Schwefelsäure mit Lösungen sämmtlicher Hydroxyde eine fast gleiche Wärmemenge entwickelt wird, die im Mittel 31134 Calorien beträgt, wird beim Neutralisiren von 1 Mol. Schwefelsäure mit Ammoniaklösung eine viel geringere Wärmemenge entwickelt, die im Mittel 28150 Calorien beträgt; ferner findet beim Neutralisiren der Säure mit Kalium- oder Natriumhydroxydlösung eine Ausdehnung, beim Neutralisiren mit Ammoniaklösung eine Contraction der Mischung statt.

Diese Unterschiede zwischen Metallhydroxydlösungen und Ammoniaklösung deuten darauf hin, dass letztere kein Ammoniumhydroxyd enthält; durch weitere Untersuchungen hat Thomson aber auch nachgewiesen, dass sie Ammoniak enthält. Er beobachtete, dass beim Neutralisiren von 1 Mol. Schwefelsäure mit einem substituirten Ammoniumhydroxyd, dem Tetramethylammoniumhydroxyd, $N(CH_3)_4OH$, eine Wärmeentwicklung von 31010 Calorien, also fast genau dieselbe Menge Wärme auftritt, welche beim Neutralisiren der Säure mit den oben genannten Metallhydroxydlösungen beobachtet worden ist, dass aber beim Neutralisiren von 1 Mol. Schwefelsäure mit einem substituirten Ammoniak, dem Aethylamin, $NH_2.C_2H_5$, die Wärmeentwicklung 28350 Calorien beträgt, welche fast genau mit der beim Neutralisiren mit Ammoniaklösung beobachteten übereinstimmt. Darnach hält Thomson die Ammoniaklösung für eine Lösung des Ammoniaks in Wasser.

Zur Darstellung des Salmiakgeistes giebt die Pharm. germanica keine Vorschrift. Er wird allgemein durch Zersetzung eines Ammoniumsalzes mittelst Calciumhydroxyds, und Einleiten des dabei sich entwickelnden Ammoniakgases in Wasser erhalten. Meistens wird Ammoniumchlorid (Salmiak) verwendet, dessen Zersetzung mit Calciumhydroxyd erfolgt nach der Gleichung:

$$\underbrace{2\,NH_4Cl}_{\substack{107\\(3)}} + \underbrace{Ca(OH)_2}_{\substack{\| \\ \underbrace{CaO}_{\substack{56\\(1\cdot5)}}}} = \underbrace{2\,NH_3}_{\substack{34\\(1)}} + 2\,H_2O + CaCl_2.$$

In einem eisernen Kessel werden 4 Th. Kalk nach und nach mit kleinen Mengen Wasser besprengt, bis er zu feuchtem Pulver gelöscht ist. Er wird in einen Glaskolben mit 3 Th. gepulvertem Salmiak zusammengebracht, das Ganze durch Schütteln gemischt, der zu $^3/_4$ gefüllte Kolben mit doppelt durchbohrtem

Kork verschlossen, in dessen einer Oeffnung ein sogenanntes Sicherheitsrohr, in dessen anderer das kürzere Ende eines zweischenklig gebogenen Glasrohrs steckt. Der längere Schenkel des letzteren geht durch den einen Hals einer zweihalsigen Waschflasche, taucht in das darin befindliche Wasser ein. Im zweiten Hals der Waschflasche steckt das kürzere Ende eines anderen zweischenklig gebogenen Glasrohrs, dessen längeres Ende bis auf den Boden eines von aussen mit Wasser umgebenen Glaskolbens reicht, der 8 Th. Wasser fassen kann, aber nur 5 bis 6 Th. Wasser enthält. So vorgerichtet wird der Glaskolben auf Kohlenfeuer oder im Sandbade allmälig stärker erhitzt, das sich entwickelnde Gas durch das Wasser der Waschflasche hindurch in das Wasser der von aussen gekühlten Vorlage getrieben und das Erhitzen unterbrochen, wenn sich kein Gas mehr entwickelt, das Wasser der Waschflasche heiss geworden, das vorgelegte Wasser mit Gas gesättigt ist.

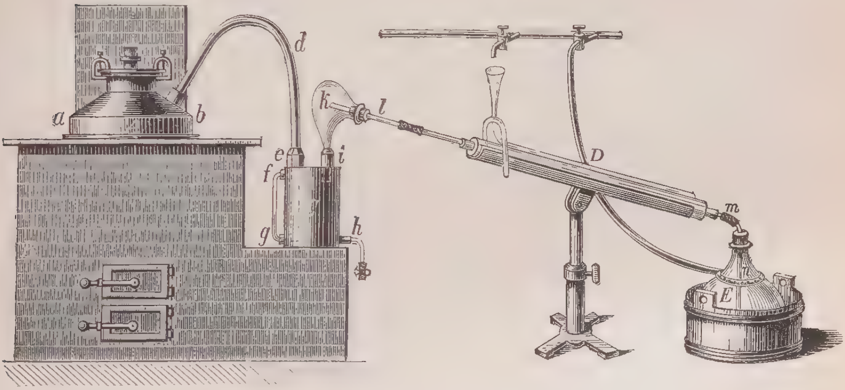
Zur Gewinnung grösserer Mengen Salmiakgeistes wird zweckmässig der Glaskolben durch eine gusseiserne, weithalsige, birnenförmige Blase ersetzt, die mit gusseisernem, breitrandigem, in der Mitte durchbohrtem Deckel versehen ist, in dem ein gläsernes oder bleiernes Gasleitungsrohr gesteckt wird; oder die Blase hat einen flachen, mit überfassendem Bügel und Schraube versehenen Deckel und seitwärts einen Tubulus, in den das Gasleitungsrohr gesteckt wird. Zunächst wird auf der zu $^3/_4$ mit der feuchten, krümeligen Mischung gefüllten Blase der Deckel mit Schrauben befestigt, vorher aber um recht dichten Verschluss zu haben zwischen den Rand der Blase und den des Deckels ein mit Magnesiumsulfat- oder Alaun-Lösung getränkter Pappring gelegt, dann die Blase in einem Kohlenofen erst langsam, schwach, dann stärker erhitzt, das sich entwickelnde Gas direct in eine dreihalsige, mit Sicherheitsröhre versehene und zu $^1/_4$ mit Wasser oder Kalkmilch gefüllte Waschflasche geleitet, und aus dieser in einen nur zu $^2/_3$ mit Wasser gefüllten und von aussen mit Eis oder fliessendem Wasser zu kühlenden Ballon bis auf den Boden geleitet, weil die entstehende Ammoniaklösung specifisch leichter als Wasser ist und nach oben steigt.

Um eine vollständige Zersetzung des Salmiaks schon bei mässigem Erhitzen zu erreichen ist die oben angegebene Menge Kalk anzuwenden, die fast dreimal so gross ist, als es die Gleichung verlangt. Würden nach dieser die Mengenverhältnisse genommen, so würde erst nach längerem Erhitzen alles Ammoniak entwickelt sein, weil anfangs stets ein basisches Calciumchlorid entsteht, das erst später bei erhöhter Temperatur den Salmiak zersetzt. Bei vermehrtem Kalk geht die Zersetzung leichter vor sich, weil sie gleich vollständig durch Kalk, nicht erst durch basisches Calciumchlorid erfolgt. Die Zersetzung wird auch durch Zusatz einer begrenzten Menge Wasser erleichtert. Es würde zwar das Ammoniumsalz mit Kalk allein auch Ammoniakgas entwickeln, aber erst wenn auf 1 Mol. Ammoniumsalz 2 Mol. Kalk bei Glühhitze einwirkten ($2\,NH_4Cl + 4\,CaO = 2\,NH_3 + H_2O + CaCl_2, 3\,CaO$); sehr langsam würde auch die Zersetzung erfolgen, wenn der Salmiak mit ganz trocknem Calciumhydroxyd erhitzt würde. Aber ungleich leichter entwickelt sich alles Ammoniak, wenn Salmiak und Kalk in den oben angegebenen Verhältnissen genommen werden, letzterer mit so viel Wasser übergossen wird, dass er nicht nur Calciumhydroxyd wird, sondern dass die Mischung schliesslich feucht und krümelig erscheint und beim Schütteln im Kolben zusammenballt. Auf 3 Th. Salmiak und 4 Th. Kalk nimmt man zweckmässig 3 Th. Wasser. Wird noch mehr Wasser zugesetzt, so dass die Mischung breiig erscheint, so erfolgt die Zersetzung wieder schwierig, weil ein wasserhaltiges basisches Calciumchlorid, $CaCl_2, 3\,CaO, 16\,H_2O$, entsteht, das erst bei längerem Erhitzen auf den Salmiak einwirkt; ausserdem geht dann beim Austreiben des Gases viel Wasser in die Waschflasche über und eine Entleerung derselben während des Erhitzens ist schwierig und unangenehm. Bei noch grösseren Mengen Wasser endlich ist eine Entwicklung des Gases nicht mehr möglich, es destillirt wässrige Ammoniaklösung über. Früher wurde freilich Salmiakgeist allgemein durch Destillation eines solchen Gemisches aus kupferner Blase mit zinnernem Helm und zinnernem Kühlapparat gewonnen, das Verfahren ist aber nicht praktisch, da einmal schon viel Ammoniak entweicht, ehe die Destillation beginnt, zum andern Blase, Helm und Kühlapparat angegriffen werden, auch in Folge dessen das Präparat leicht zinnhaltig wird.

Anstatt des Salmiaks ist auch Ammoniumsulfat zu verwenden, wobei Gyps zurückbleibt, der sehr hart wird und noch schwerer als basisches Calciumchlorid hinterher aus dem Gefässe herauszunehmen ist. Vortheilhaft aber ist es nach Fresenius ein Gemenge von 13 Th. Salmiak und 7 Th. Ammoniumsulfat zu nehmen, dieses mit 20 Th. Kalk zusammen zu bringen, der mit 8 Th. Wasser gelöscht, dann noch mit 16 Th. Wasser vermischt ist. Das beim Erhitzen dieser Mischung sich leicht entwickelnde Ammoniakgas wird in 42 Th. Wasser geleitet, der im Kolben bleibenbe Rückstand, aus Gyps und basischem Calciumchlorid bestehend, ist krümelig, locker, leicht herauszunehmen.

Den von Fresenius dazu construirten Apparat zeigt Fig. 124. Ein in dem Ofen *B* eingemauertes gusseisernes Entwicklungsgefäss *A* hat bei *ab* einen Durchmesser von 47 cm, an der Oeffnung von 18 cm, ist 63 cm hoch, hat einen 25 mm breiten, abgedachten Rand und ist durch einen mittelst Schrauben zu befestigenden Deckel *c* zu verschliessen. Die Ränder zwischen Deckel und Gefäss sind nach Füllung des letzteren mit Leinsamenbrei zu bestreichen. In der seitlichen Oeffnung des Entwicklungsgefässes ist ein Bleirohr von 30 mm innerem Durchmesser mit Leinölfirniss und Mennige eingekittet; es geht durch *e* in die mit Wasserstandszeiger *fg* und Abschlussrohr *h* versehene gusseiserne Waschflasche *C* bis auf den Boden. In der Oeffnung *i* ist eine tubulirte Vorlage *k* eingesetzt, welche durch die Glasröhre *l* und einen kurzen Kautschuckschlauch mit dem Liebig'schen Kühler *D* verbunden ist; dadurch wird es möglich, ein Ueberspritzen der Flüssigkeit aus der Waschflasche in das Kühlrohr zu verhüten, gegen Ende der Operation das etwaige Auftreten von brenzlichen Dämpfen zu beobachten. Am unteren Ende des Kühlrohrs ist mit Kautschukschlauch eine Glasröhre

Fig. 124.



m befestigt, welche bis auf den Boden der das Wasser enthaltenden Vorlage *E* reicht; diese steht in einem Gefäss mit kaltem Wasser und wird durch das aus dem durchlöcherten Kranzrohr *n* ausfliessende Wasser gut gekühlt. Die Operation ist beendet, wenn aus der mit Kork verschlossenen Oeffnung des Deckels im Entwicklungsgefäss beim Oeffnen kein Ammoniakgas mehr entweicht, rothes Lackmuspapier durch ausströmendes Gas nicht mehr gebläuet wird.

Die Menge des zur Aufnahme des Ammoniaks vorzulegenden Wassers richtet sich natürlich nach den Forderungen für Concentration des Salmiakgeistes. Die Pharm. germ. verlangt im Präparat 10 Proc. Ammoniak; da 107 Th. Salmiak der Gleichung nach 34 Th. Ammoniak geben können, in Praxis aber nur 30 Proc. vom angewandten Salmiak erhalten werden, so müssen für 1 Kg Salmiak 2·7 l Wasser vorgelegt werden, um 3 Kg 10procentigen Salmiakgeist zu erhalten. Der Ammoniakgehalt steht mit dem specifischen Gewicht in Beziehung, so dass nach Ermittelung des letzteren der Ammoniakgehalt eines Salmiakgeistes in Gewichtsprocenten aus folgender Tabelle ersehen werden kann, welche Carius für Salmiakgeist von 14° zusammengestellt hat:

Spec. Gew.	Proc. NH_3.	Spec. Gew.	Proc. NH_3.	Spec. Gew.	Proc. NH_3.	Spec. Gew.	Proc. NH_3.	Spec. Gew.	Proc. NH_3.	Spec. Gew.	Proc. NH_3.
0·8907	33·0	0·9001	29·0	0·9106	25·0	0·9221	21·0	0·9347	17·0	0·9484	13·0
0·8911	32·8	0·9006	28·8	0·9111	24·8	0·9227	20·8	0·9353	16·8	0·9491	12·8
0·8916	32·6	0·9011	28·6	0·9116	24·6	0·9233	20·6	0·9360	16·6	0·9498	12·6
0·8920	32·4	0·9016	28·4	0·9122	24·4	0·9239	20·4	0·9366	16·4	0·9505	12·4
0·8925	32·2	0·9021	28·2	0·9127	24·2	0·9245	20·2	0·9373	16·2	0·9512	12·2
0·8929	32·0	0·9026	28·0	0·9133	24·0	0·9251	20·0	0·9380	16·0	0·9520	12·0
0·8934	31·8	0·9031	27·8	0·9139	23·8	0·9257	19·8	0·9386	15·8	0·9527	11·8
0·8938	31·6	0·9036	27·6	0·9145	23·6	0·9264	19·6	0·9393	15·6	0·9534	11·6
0·8943	31·4	0·9041	27·4	0·9150	23·4	0·9271	19·4	0·9400	15·4	0·9542	11·4
0·8948	31·2	0·9047	27·2	0·9156	23·2	0·9277	19·2	0·9407	15·2	0·9549	11·2
0·8953	31·0	0·9052	27·0	0·9162	23·0	0·9283	19·0	0·9414	15·0	0·9555	11·0
0·8957	30·8	0·9057	26·8	0·9168	22·8	0·9289	18·8	0·9420	14·8	0·9563	10·8
0·8962	30·6	0·9063	26·6	0·9174	22·6	0·9296	18·6	0·9427	14·6	0·9571	10·6
0·8967	30·4	0·9068	26·4	0·9180	22·4	0·9302	18·4	0·9434	14·4	0·9578	10·4
0·8971	30·2	0·9073	26·2	0·9185	22·2	0·9308	18·2	0·9411	14·2	0·9586	10.2
0·8976	30·0	0·9078	26·0	0·9191	22·0	0·9314	18·0	0·9449	14·0	0·9593	10·0
0·8981	29·8	0·9083	25·8	0·9197	21·8	0·9321	17·8	0·9456	13·8	0·9601	9·8
0·8986	29·6	0·9089	25·6	0·9203	21·6	0·9327	17·6	0·9463	13·6	0·9608	9·6
0·8991	29·4	0·9094	25·4	0·9209	21·4	0·9333	17·4	0·9470	13·4	0·9616	9·4
0·8996	29·2	0·9100	25·2	0·9215	21·2	0·9340	17·2	0·9477	13·2	0·9623	9·2

Spec. Gew.	Proc. NH_3.	Spec. Gew.	Proc. NH_3.	Spec. Gew.	Proc. NH_3.	Spec. Gew.	Proc. NH_3.	Spec. Gew.	Proc. NH_3.	Spec. Gew.	Proc. NH_3.
0·9631	9·0	0·9685	7·6	0·9741	6·2	0·9799	4·8	0·9855	3·4	0·9924	1·8
0·9639	8·8	0·9693	7·4	0·9749	6·0	0·9807	4·6	0·9863	3·2	0·9932	1·6
0·9647	8·6	0·9701	7·2	0·9757	5·8	0·9815	4·4	0·9873	3·0	0·9941	1·4
0·9654	8·4	0·9709	7·0	0·9765	5·6	0·9823	4·2	0·9882	2·8	0·9950	1·2
0·9662	8·2	0·9717	6·8	0·9773	5·4	0·9831	4·0	0·9890	2·6	0·9959	1·0
0·9670	8·0	0·9725	6·6	0·9781	5·2	0·9839	3·8	0·9899	2·4	0·9967	0·8
0·9677	7·8	0·9733	6·4	0·9790	5·0	0·9847	3·6	0·9915	2·0	0·9983	0·4

Ist der Ammoniakgehalt eines Salmiakgeistes grösser als verlangt wird, so muss er mit Wasser verdünnt werden; die dazu nöthige Menge ist in derselben Weise annähernd zu berechnen, wie es S. 225 für die Verdünnung der Salzsäure angegeben ist. Ist das spec. Gew. des Salmiakgeistes 0·94 bei 14°, so enthält er 15·4 Proc. Ammoniak; er soll nur 10 Proc. enthalten:

15·4 Proc. 10 Proc. 0 Proc.
Differenzen : 5·4 10

es sind demnach 10 Th. 15·4procentiger Salmiakgeist mit 5·4 Th. Wasser zu mischen, oder

100 g Salmiakgeist = 15·4 g NH_3
mit 54 „ Wasser = — „ „
sind 154 g Salmiakgeist = 15·4 g NH_3
oder 100 „ „ = 10 „ „

Der im Handel vorkommende Salmiakgeist wird fast ebenso häufig aus Gaswasser direct dargestellt, als aus dem daraus gewonnenen Salmiak. In der Fabrik von Jaffé und Darmstädter in Berlin befinden sich zu diesem Zweck drei übereinander liegende eiserne Kessel von 50 Hl Inhalt, in denen das Gaswasser mit einer zur Zersetzung des gelösten Ammoniumsalzes genügenden Menge Kalk gemischt enthalten ist. In den beiden unteren, geheizten Kesseln wird mit Rührwerken für innige Mischung des Inhaltes gesorgt, der obere Kessel dient als Vorwärmer, aus ihm tritt das entwickelte Gas durch ein 20 bis 25 m langes System von Kühlröhren, aus diesem endlich in mehrere Waschflaschen und Condensationsapparate, die mit einander durch mit Holzkohle gefüllte Röhren in Verbindung stehen, um die letzten Reste brenzlicher Stoffe dem Gase zu entziehen.

Aus der bei der Knochendestillation auftretenden wässrigen Flüssigkeit, welche hauptsächlich Ammoniumcarbonat enthält, wird nach Lanning in der Weise Ammoniak gewonnen, dass man sie zunächst mit Calciumchlorid versetzt, dadurch Calciumcarbonat fällt und Ammoniumchlorid gelöst erhält. Die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit wird darauf eine Stunde lang gekocht, um flüchtige Verunreinigungen daraus zu verdampfen, dann nach Abkühlung mit einer genügenden Menge Eisenhydroxyd gemischt hingestellt, um Schwefelverbindungen zu zersetzen, ihren Schwefel als Eisensulfür auszuscheiden, nun erst nach Klärung concentrirt, mit der nöthigen Menge gelöschten Kalk versetzt in eisernen Gefässen erhitzt, und das daraus entwickelte Ammoniakgas in Wasser geleitet.

Der fabrikmässig gewonnene Salmiakgeist ist meistens für pharmaceutische Verwendung rein genug. Man kann daraus aber ganz reinen Salmiakgeist gewinnen, wenn man ihn mit wenig Kalkmilch vermischt in einem mit Gasleitungsrohr versehenen Glaskolben allmälig erhitzt, das sich entwickelnde Gas durch eine mit frisch geglüheter Holzkohle gefüllte Flasche leitet und es von da durch einen Liebig'schen Kühler bis auf den Boden einer mit Wasser halb gefüllten Vorlage treten lässt.

Salmiakgeist ist farblos, riecht wie Ammoniak, schmeckt scharf alkalisch, erzeugt, wenn concentrirt, auf Haut und Zunge Blasen, ist um so specifisch leichter, je höher sein Ammoniakgehalt ist, entspricht bei 0·96 spec. Gew. den Anforderungen der Pharm. germ. hinsichlich seines Ammoniakgehalts. Beim Sieden verliert er Ammoniak, beim Abkühlen auf — 40° verwandelt er sich (wenn sehr concentrirt) in lange, seideglänzende Nadeln, bei — 49° in eine feste, weisse, fast geruchlose Masse. Reagirt stark alkalisch, wird von Säuren neutralisirt unter Bildung von Ammoniumsalzen.

Verwendung findet Salmiakgeist in der Medicin und Pharmacie, er dient zur Darstellung vieler pharmaceutischer Präparate, von denen einige freies Ammoniak enthalten:

Liquor ammonii anisatus, Anishaltige Ammoniumflüssigkeit, die klare, gelbliche Mischung einer Lösung von 1 Th. Anisöl in 24 Th. Weingeist und 5 Th. Liquor ammonii caustici. Bei Darstellung dieses Präparates muss erst die weingeistige Lösung des Oeles bereitet, und nach einiger Zeit der Salmiakgeist hinzugefügt werden, wenn die Mischung klar werden soll; sie bleibt lange trübe, wenn der Salmiakgeist gleich mit Weingeist und Oel zusammen kommt;

Tinctura guajaci ammoniata, Ammoniakalische Guajaktinctur, eine ohne Erwärmung darzustellende grünbraune Lösung von 3 Th. Guajakharzpulver in 10 Th. Weingeist und 5 Th. Salmiakgeist.

Ferner findet Salmiakgeist ausgedehnte Verwendung in der analytischen Chemie, in der Färberei zur Darstellung von Orseille und vieler Farben, bei der Indigobereitung auf Java, zur Darstellung von Eis in der Carré'schen Maschine und zu anderen Zwecken.

b) Weingeistige Salmiaklösung, Liquor ammonii caustici spirituosus (Spiritus ammoniaci caustici Dzondii), wird erhalten, indem in 90procentigen Weingeist von 0·830 spec. Gew. wasserfreies Ammoniakgas geleitet wird, bis das spec. Gewicht desselben 0·808 bis 0·81 geworden ist, dann etwa 10 Procent Ammoniak darin enthalten sind. Um das zu erreichen, müssen für 100 Th. Weingeist 80 Th. Salmiak mit Kalk zersetzt werden. Wasserhelle, nach Ammoniak und Weingeist riechende Flüssigkeit.

Zu prüfen ist wässrige und weingeistige Ammoniaklösung ausser auf ihre physikalischen Eigenschaften auf Concentration, d. i. Ammoniakgehalt: Derselbe ergiebt sich zwar schon aus ihrem spec. Gewicht, kann aber auch aus ihrem Neutralisationsvermögen für eine gewisse Menge Säure erkannt werden. Wenn 10 g Salmiakgeist, mit einigen Tropfen Lackmuslösung blau gefärbt, nach und nach aus einer Bürette mit 59 cbcm Normalsalzsäure*) unter Umrühren versetzt eben bleibend roth gefärbt erscheinen, also neutralisirt sind, so enthält der Salmiakgeist 10 Proc. Ammoniak. Dasselbe ist der Fall, wenn 30 Th. desselben 11·1176 Th. lufttrockne krystallisirte Oxalsäure, $H_2 C_2 O_4$, $2 H_2 O$, lösen und neutralisiren. Auf Ammoniumchlorid und Ammoniumsulfat: Der mit Salpetersäure neutralisirte Salmiakgeist wird nach Verdünnung mit Wasser durch Silbernitrat, resp. Bariumchlorid getrübt werden, wenn Ammoniumchlorid zugegen war durch ausgeschiedenes Silberchlorid, wenn Ammoniumsulfat da war durch gefälltes Bariumsulfat. Auf Ammoniumcarbonat: Bei seiner Gegenwart wird der Salmiakgeist beim Mischen mit gleichviel Kalkwasser, oder etwas Calciumnitrat durch ausscheidendes Calciumcarbonat weiss getrübt werden. Auf Calciumsalze: Sie sind am Entstehen eines weissen Niederschlages von Calciumoxalat auf Zusatz von etwas Oxalsäure im Salmiakgeist zu erkennen. Auf Metallverbindungen: Sie bleiben beim Verdunsten des Salmiakgeistes zurück; viele, wie Kupfer-, Zinn-, oder Eisen-Verbindungen werden durch Wasserstoffsulfid vor oder nach dem Neutralisiren des Salmiakgeistes mit Salzsäure als Schwefelmetalle gefällt; ein Kupfergehalt giebt sich schon an der blauen Farbe des Salmiakgeistes zu erkennen. Auf brenzliche Stoffe: Sie werden an ihrem Geruch erkannt, wenn der Salmiakgeist mit Schwefelsäure neutralisirt worden ist; die mit Schwefelsäure übersättigte und verdünnte Lösung wird bei Gegenwart brenzlicher Stoffe Kaliumpermanganatlösung entfärben.

---

*) 36·5 g Wasserstoffchlorid in 1 l.

Zu erkennen ist Ammoniakgas an seinem Geruch, ferner, dass es feuchtes, geröthetes Lackmuspapier bläuet, gelbes Curcumapapier bräunt, mit Kupfersulfatlösung getränktes Papier bläuet, mit neutraler Quecksilberoxydulnitratlösung getränktes Papier wegen Bildung von Diquecksilberaminnitrat schwärzt, dass es ferner weisse Nebel von Ammoniumsalzen um einen Glasstab herum erzeugt, der mit Salzsäure, besser noch mit concentrirter Essigsäure befeuchtet worden ist. Auch in Lösung ist es an seinem Geruch zu erkennen; aus der Lösung fällt Quecksilberchlorid weisses Quecksilberamidochlorid (Bohlig), Kaliumquecksilberjodid (Nessler's Reagens) auch bei kleinster Menge Ammoniak röthlichbraunes Ammoniumquecksilberjodid, besonders beim Erwärmen der Mischung (s. Nachweisung von Ammoniak im Wasser S. 331).

Die Erkennung des Ammoniaks in seinen Verbindungen mit Säuren, s. Ammoniumsalze. Uebrigens lässt sich aus allen Ammoniumsalzen, wie S. 434 angegeben, Ammoniak entwickeln und dieses in oben erwähnter Weise nachweisen.

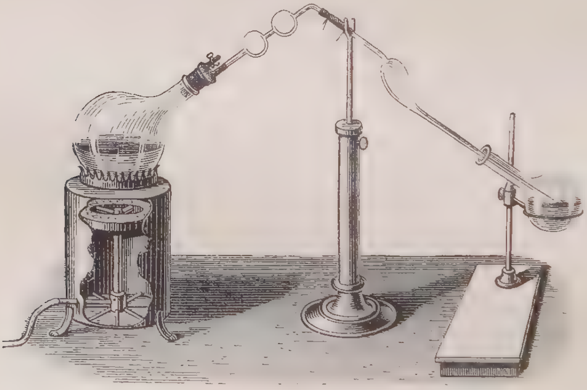
Zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks wird es entweder in ein Ammoniumsalz, gewöhnlich in Ammoniumchlorid oder Ammoniumplatinchlorid, umgewandelt und aus ihm die Menge des Ammoniaks berechnet, oder es wird durch Neutralisiren mit titrirter Säure, unter Umständen aus dem Volumen des aus ihm abgeschiedenen Stickstoffs bestimmt.

Wird Ammoniakgas in überschüssige Salzsäure geleitet, oder seine Lösung mit Salzsäure etwas übersättigt, die Lösung in einem gewogenen Tiegel im Wasserbade zur Trockne verdampft, und Tiegel mit Inhalt bei 100° erwärmt, bis sein Gewicht nicht mehr abnimmt, so ist das Gewicht des Tiegels mit Inhalt ÷ Gewicht des Tiegels = Gewicht des entstandenen Ammoniumchlorids, von dem 100 Th. = 31·77 Th. Ammoniak entsprechen. — Wird Ammoniak direct in überschüssige Salzsäure geleitet, die Lösung im Wasserbade auf ein kleines Volumen verdunstet, dazu eine möglichst von Salpetersäure freie Platinchloridlösung im Ueberschuss gesetzt, die Mischung auf dem Wasserbade bis nahe zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit einem Gemisch von Weingeist und Aether übergossen, so ist das Unlösliche Ammoniumplatinchlorid, $(NH_4)_2PtCl_6$. Es wird auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, mit Aether-Weingeist ausgewaschen, dann das Filter mit Inhalt bei 100° getrocknet und gewogen: Gesammtgewicht ÷ Gewicht des Filters = Gewicht des Ammoniumplatinchlorids, von dem 100 Th. = 7·64 Th. Ammoniak entsprechen. Oder es wird das Ammoniumplatinchlorid auf dem Filter getrocknet in einem gewogenen, bedeckten Tiegel vorsichtig geglühet, bis keine Ammoniumchloriddämpfe mehr entweichen, dann im offenen Tiegel bei weiterem Erhitzen die Filterkohle verbrannt, und nach dem Erkalten des Tiegels dieser mit dem zurückgebliebenen Platin gewogen: Gesammtgewicht ÷ Gewicht des Tiegels = Gewicht des Platins, von dem 100 Th. = 17·28 Th. Ammoniak entsprechen.

Durch Neutralisiren mit einer titrirten Säure wird Ammoniak namentlich in Ammoniumsalzen bestimmt, aus denen es durch Kochen mit Alkalihydroxydlösung oder Kalkmilch entwickelt wird. Man wägt von dem Salz etwa 0·5 g in einem offenen Glasröhrchen genau ab, bringt es in eine kleine tubulirte Retorte, in der sich eine zur Zersetzung hinreichende Menge Kalilauge befindet, verbindet sie etwas aufgerichtet vorher schon mit einem regelrecht stehenden Liebig'schen Kühler, und lässt dessen offenes, in eine Spitze ausgezogenes, gebogenes Ende in eine tubulirte Vorlage treten, in der sich 15 bis 20 cbcm Normalsalzsäure (S. 445), natürlich genau gemessen, befinden und mit einigen Tropfen Lackmuslösung roth gefärbt sind. Die Vorlage wird noch mit einem aufrecht stehenden Uförmigen Kugelrohr verbunden, in dem sich 5 bis 10 cbcm Normalsalzsäure, genau gemessen, befinden, dessen offenes Ende mit einem engen offenen Glasrohr versehen ist. Natürlich muss die Menge der vorgelegten Säure mehr als hinreichend zur Neutralisation des zu entwickelnden Ammoniaks sein. Die Retorte wird dann bis zum gelinden Sieden ihres Inhaltes erhitzt, bis die überdestillirenden Tropfen die roth gefärbte Säure in der Vorlage nicht mehr an der Berührungsstelle bläuen, auch ein in den Tubulus der Retorte gesteckter Curcumapapierstreifen nicht mehr gebräunt wird. Dann giesst man den Inhalt der Vorlage und des Uförmigen Rohrs zusammen in ein Becherglas, spült beide mit Wasser sorgfältig nach, und bestimmt nun durch Neutralisiren der Säure mit titrirter Natriumhydroxydlösung in der S. 445 angegebenen Weise, wie viel Salzsäure von dem entwickelten Ammoniak neutralisirt worden ist. 1 cbcm Normalsalzsäure = 0·017 g Ammoniak.

Zur Entwicklung und Bestimmung des Ammoniaks eignet sich der Fig. 125 abgebildete Apparat. Eine Kochflasche von 1 l Inhalt wird mit einer zweihalsigen Kautschukkappe verschlossen; auf den einen Hals derselben ist ein Quetschhahn geklemmt, der andere trägt eine am oberen Ende knieförmig gebogene Kugelröhre, mit der ein in der Mitte birnenförmig erweitertes Glasrohr verbunden ist. Dieses taucht in eine Vorlage, welche eine genau gemessene Menge Normalsalzsäure enthält. Man bringt eine abgewogene Menge der zu untersuchenden Ammoniumverbindung in die Kochflasche, setzt dazu eine zu ihrer Zersetzung vollständig genügende Menge Natronlauge und erhitzt den Inhalt des Kolbens bei ununterbrochenem Sieden etwa ½ Stunde lang. Es entweichen erst Luft, dann Wasserdämpfe, endlich

Fig. 125.



Ammoniakgas; letzteres wird von der Salzsäure unter Erwärmung gebunden, die Vorlage muss daher von aussen mit Wasser gekühlt werden. Nach ½stündigem Kochen kann man annehmen, dass alles Ammoniak ausgetrieben und von der Säure aufgenommen ist. Um sich davon zu überzeugen, öffnet man den Quetschhahn an dem einen Halse der Kautschukklappe auf einige Augenblicke und lässt die daraus entweichenden Dämpfe gegen feuchtes rothes Lackmuspapier, oder gegen mit Quecksilberoxydulnitratlösung getränktes Papier treten; wird ersteres nicht blau, letzteres nicht schwarz gefärbt, so ist Ammoniak in den Dämpfen nicht mehr enthalten. Dann erübrigt noch den Quetschhahn zu entfernen, die Erhitzung zu unterbrechen, das aus der Kautschukröhre herausgezogene Glasrohr mit Wasser abzuspülen, das Spülwasser mit der Säure in der Vorlage zu vereinigen und in ihr das aufgenommene Ammoniak durch Titriren mit Normalnatriumhydroxydlösung zu bestimmen. — Bei fortwährend starkem Sieden der alkalischen Flüssigkeit wird die vorgelegte Säure nicht in den Kolben zurücksteigen; sollte ein Zurücksteigen dennoch beginnen, so bleibt die Säure erst in dem birnenförmig erweiterten Glasrohr, dann öffnet man sogleich für einen Augenblick den Quetschhahn und verstärkt die Erhitzung, um durch stärkere Dampfbildung ein Zurücksteigen zu verhindern. Die alkalische Flüssigkeit siedet oft stossweise, ein Theil derselben wird dabei in die Höhe geschleudert; damit von ihr aber Nichts in die Säure gelangt, sind die beiden Kugeln im knieförmig gebogenen Glasrohr, in denen sich während der Erhitzung auch stets Wasserdampf condensirt. Die Dämpfe werden also in diesen Kugeln gewaschen und jede Spur der mitgerissenen alkalischen Flüssigkeit muss wieder in den Kolben zurückfliessen.

Natürlich lässt sich in diesen Apparat auch eine überschüssige Menge nicht titrirter Salzsäure bringen, nach der Ammoniakentwicklung aus der vorgelegten Säure das Ammoniak als Ammoniumplatinchlorid ausscheiden, und aus dessen Menge wie vorhin angegeben das Ammoniak berechnen.

Wenn Ammoniak aus der Ammoniumverbindung einer Substanz allein entwickelt und bestimmt werden soll, und es sind ihr Stoffe beigemengt, welche beim Kochen mit Kalilauge auch Ammoniak liefern würden, wie es z. B. im Harn der Fall ist, so muss daraus das Ammoniak durch Kalkmilch ohne Erwärmung entwickelt werden. Eine freies Ammoniak enthaltende wässrige

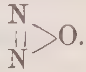
Flüssigkeit giebt in flachen Gefässen an der Luft stehend ihr Ammoniak schon nach relativ kurzer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur gänzlich ab, wenn Säure in der Nähe steht, die es aufnehmen kann. Die auf Ammoniak zu prüfende Lösung, oder die mit wenig Wasser übergossene, genau gewogene Substanz wird in ein kleines flaches Glasschälchen mit geraden Wandungen gebracht, darüber ein aus einem Glasstäbchen gebogenes Dreieck gelegt, auf dieses ein flaches Glasgefäss mit niederen Wandungen gestellt, welches 10 cbcm Normalschwefelsäure (S. 430) enthält. Nachdem zu dem Inhalt des unteren Schälchens 10 bis 15 cbcm Kalkmilch gesetzt sind, wird über das Ganze eine am Rande mit Talg bestrichene Glasglocke gestellt, deren Rand luftdicht auf einer Glasplatte als Unterlage haftet. Das Ganze bleibt 48 Stunden oder so lange stehen, bis ein unter die Glasglocke gehaltener feuchter, gerötheter Lackmuspapierstreifen nicht mehr gebläuet wird; dann ist alles Ammoniak aus der Ammoniumverbindung entwickelt und von der Schwefelsäure aufgenommen. Sie wird herausgenommen, in einem Becherglase mit Wasser verdünnt, darauf mit titrirter Natriumhydroxydlösung neutralisirt, dadurch die durch Ammoniak neutralisirte Schwefelsäuremenge bestimmt, und aus ihr die Menge des entwickelten Ammoniaks berechnet; 1 cbcm Normalschwefelsäure = 0·017 g Ammoniak.

Mit Chlor, Brom, Jod sind Verbindungen des Stickstoffs bekannt, die pharmaceutisches Interesse nicht bieten. Chlorstickstoff, dessen Zusammensetzung nicht sicher bekannt ist, der aber als Ammoniak aufzufassen ist, in dem der Wasserstoff ganz oder theilweis durch Chlor ersetzt ist, wurde 1811 von Dulong entdeckt. Er entsteht beim Einwirken von überschüssigem Chlor auf Ammoniak, von Chlor auf eine warme Ammoniumchloridlösung, oder von unterchloriger Säure auf Ammoniak. Wenn man den Hals eines mit Chlor gefüllten Glaskolbens nach unten richtet, ihn in warme Ammoniumchloridlösung eintauchen lässt, die sich in einem Schälchen befindet, so scheidet sich darin Chlorstickstoff als dünnes, gelbes Oel von 1·653 spec. Gew. aus; er riecht stechend, reizt die Augen stark, explodirt mit äusserster Heftigkeit beim Erwärmen, bei Berührung mit gewissen Körpern, wie Phosphor, Terpentinöl, oft ohne äussere Veranlassung. Bromstickstoff wird durch Umsetzung von Chlorstickstoff mit Kaliumbromid unter Wasser als dunkelrothes, scharf riechendes, sehr explosives Oel erhalten. Jodstickstoff scheidet sich beim Zusammenbringen von Jod mit weingeistiger oder wässriger Ammoniaklösung als schwarzes Pulver aus. Es existiren zwei verschiedene Jodstickstoffe: Nach Stahlschmidt wird beim Mischen einer weingeistigen Jodlösung mit wässriger Ammoniaklösung ein der Formel NJ_3 entsprechend zusammengesetzter Jodstickstoff erhalten, beim Mischen weingeistiger Jod- und Ammoniaklösungen aber ein der Formel NHJ_2 entsprechend zusammengesetzter. Beide haben gleiche physikalische Eigenschaften, müssen nach dem Abfiltriren und Waschen mit Wasser ohne Anwendung von Wärme getrocknet werden; sie entzünden sich unter heftiger Detonation mit Knall beim Erwärmen, auch bei der geringsten Berührung, beim Reiben, oft ohne Veranlassung von selbst.

Mit Sauerstoff sind fünf Verbindungen des Stickstoffs bekannt, von denen zwei Säureanhydride sind, dann drei einbasische Oxysäuren:

N_2O	Stickstoffoxydul	—	
NO	Stickstoffoxyd	$OH.N$	Untersalpetrige Säure
N_2O_3	Stickstofftrioxyd	$OH.NO$	Salpetrige Säure
N_2O_4	Stickstofftetroxyd	—	
N_2O_5	Stickstoffpentoxyd.	$OH.NO_2$	Salpetersäure.

Von diesen Oxyden, deren Namen nach der Anzahl von Sauerstoffatomen im Molekül gebildet sind (S. 384), existirt Stickstofftrioxyd nur bei sehr niedriger und sehr hoher, nicht bei mittlerer Temperatur, Stickstofftetroxyd nur bei niedriger Temperatur, während es sich bei gewöhnlicher und erhöheter in 2 Mol. Stickstoffdioxyd, NO_2, zersetzt, die bei Abkühlung wieder Stickstofftetroxyd werden. Von den Säuren sind untersalpetrige und salpetrige Säure nur in Lösung bekannt, Salpetersäure und einige ihrer Salze sind in der Pharm. germ. aufgenommen, ausserdem eine Lösung des Stickstoffdioxyds in Salpetersäure; Stickoxydul wird in der Zahnheilkunde gebraucht, salpetrige Säure zu Zersetzungen organischer Verbindungen häufig verwendet. Direct verbindet sich Stickstoff mit Sauerstoff nur bei anhaltendem Hindurchschlagen elektrischer Funken durch ein Gemisch beider Gase, wenn sie trocken sind zu Stickstoffdioxyd, wenn sie feucht sind zu Salpetersäure.

Stickstoffoxydul, Nitrogenium oxydulatum (Stickoxydul, Lustgas, Lachgas), N_2O, =  $\overset{N}{\underset{N}{\|}}{>}O$. Das Gas ist von Pristley

1776 bei der Einwirkung von Stickoxydgas auf leicht oxydirbare Körper (feuchte Eisenfeile, Kaliumsulfid) erhalten, hauptsächlich von Davy 1809 untersucht. Bildet sich auch beim Einwirken sehr verdünnter Salpetersäure auf gekörntes Zink, Zinn, Eisenfeile ($10\,HNO_3 + 2\,Zn_2 = 4\,Zn(NO_3)_2 + 5\,H_2O + N_2O$), bei unrichtigem Gange des Schwefelsäurebildungsprocesses in den Bleikammern (S. 396), wird am einfachsten durch Erhitzen von Ammoniumnitrat gewonnen, ($NH_4.NO_3 = N_2O + 2\,H_2O$).

Trocknes, am besten vorher geschmolzenes Ammoniumnitrat wird in einem mit Gasleitungsrohr versehenen Glaskolben erhitzt, das bei 170° sich entwickelnde Gas unter einer mit warmem Wasser gefüllten und abgesperrten Glasglocke gesammelt. Dabei muss das Erhitzen nach Beginn der Gasentwicklung wieder gemässigt, später verstärkt werden, das Salz im Kolben nicht ganz zersetzt werden, weil sonst Ueberhitzung eintreten kann und dann neben Stickoxydulgas auch Stickoxydgas, Stickstoff und Ammoniak auftreten. Bei einem Chlorgehalt des Ammoniumsalzes wird das Stickoxydulgas Chlor enthalten. Zur Reinigung desselben leitet man es durch zwei mit einander verbundene Waschflaschen, von denen die erste Eisenoxydulsulfatlösung, die zweite schwache Kalilauge enthält. Vom Eisensalz wird das mit ihm sich verbindende Stickoxydgas und das es zersetzende Ammoniakgas fortgenommen, von der Kalilauge das Chlor aufgenommen; dann ist das Gas nur noch feucht, kann durch Aufbewahren über etwas Calciumchlorid trocken erhalten werden.

Stickoxydulgas ist farblos, riecht und schmeckt schwach süsslich, hat 1·527 spec. Gewicht; kann bei 0° durch 30 Atm. Druck, oder allein durch Abkühlung auf — 88° zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit von 0·9369 spec. Gewicht bei 0° condensirt werden, die beim Verdunsten eine Kälte von — 115°, mit Kohlenstoffsulfid gemengt im luftleeren Raum verdunstet eine solche von — 140° erzeugt, sogar fest, krystallinisch wird, wenn sie in ein offenes Röhrchen gebracht in flüssiges Kohlendioxyd eingetaucht wird und dieses im luftleeren Raum rasch vergast.

Stickoxydulgas wirkt beim Einathmen berauschend, kann in grosser Menge eingeathmet den Tod verursachen. Wird es in geringer Menge, oder mit ¼ Luft oder Sauerstoff gemischt 1·5 bis 2 Minuten lang von Menschen eingeathmet, so erzeugt es Wohlbehagen, Heiterkeit ohne Störung des Bewusstseins, daher sein Name Lachgas (Davy) und Lustgas. Wird es länger eingeathmet, so erfolgt Bewusstlosigkeit; aber nachdem es hinterher durch Luft ersetzt ist, zeigen sich keine schädliche Nachwirkungen. Da bei seinem Einathmen auch vollständige Gefühllosigkeit eintritt, so wird es bei kurzen chirurgischen Operationen, namentlich von Zahnärzten, schon seit 1867 mit Erfolg als Anästheticum verwendet. Es kommt zu diesem Zweck seit mehreren Jahren unter starkem Druck in 40 cm lange und 15 cm breite eiserne Cylinder gepresst von England aus in den Handel.

In Wasser ist Stickoxydulgas löslich, es nimmt seine Löslichkeit mit der Temperatur ab: 100 Vol. Wasser nehmen bei 0° = 131·5, bei 10° = 92, bei 15° = 77, bei 20° = 67 Vol. auf; in Weingeist ist es leichter löslich. Es unterhält die Verbrennung vieler Körper wie Sauerstoff; ein glimmender Holzspan, ein Stückchen erwärmter Phosphor verbrennen darin mit leuchtender Flamme; in Glühhitze wird es in seine Elemente zersetzt. Mit Sauerstoff vereinigt es sich nicht, mit gleichem Volumen Wasserstoff gemengt explodirt das Gemenge beim Entzünden ähnlich wie Knallgas und es bleibt ein dem Stickoxydul gleiches Volumen Stickstoff zurück ($N_2O + H_2 = N_2 + H_2O$). Ebenso bleibt ein gleich grosses Volumen Stickstoff zurück, wenn in einem abgesperrten Volumen Stickoxydulgas ein Stückchen Kalium erhitzt wird ($N_2O + K_2 = N_2 + K_2O$).

An seinen physikalischen Eigenschaften, seiner Wirkung auf den thierischen Organismus, seiner Eigenschaft eine Verbrennung glimmender Körper zu veranlassen ist es zu erkennen. Zu prüfen ist es namentlich für den zahnärztlichen Gebrauch auf das beim Einathmen schädlich wirkende Stickoxyd: Dieses veranlasst eine rothgelbe Färbung des Gases beim Zutritt von Luft, weil es sich mit deren Sauerstoff zu rothgelbem Stickstoffdioxydgas vereinigt; zu prüfen ist es ferner: Auf Sauerstoff, der veranlasst, dass sich das Gas bei Zutritt von Stickoxydgas rothgelb färbt; auf Chlor: Bei dessen Gegenwart bleicht das Gas Lackmuspapier, färbt ein hineingehaltenes kaliumjodidstärkmehlkleisterhaltiges Papier wegen Bildung von Jodstärkmehl blau.

Stickstoffoxyd, Stickoxyd, NO. Dieses schon van Helmont bekannt gewesene, von Pristley untersuchte und „Salpetergas“ genannte Gas bildet sich beim Lösen gewisser Metalle wie Kupfer, Silber, Quecksilber in nicht zu concentrirter Salpetersäure, wobei der frei werdende Wasserstoff einen Theil der Salpetersäure reducirt:

$$Cu_3 + 8\,HNO_3 = 3\,Cu(NO_3)_2 + 4\,H_2O + 2\,NO.$$

Es entsteht meistens, wenn oxydirbare Stoffe, wie Schwefel, Phosphor, organische Körper mit Salpetersäure zusammentreffen, bildet sich, wenn Schwefeldioxyd in heisse verdünnte Salpetersäure geleitet wird ($3\,SO_2 + 2\,HNO_3 + 2\,H_2O = 3\,H_2SO_4 + 2\,NO$), wenn Eisenoxydulsulfat (Eisenvitriol) mit Salpetersäure, oder ein Gemisch von Eisenvitriol und Natriumnitrat mit verdünnter Schwefelsäure bei Luftabschluss erhitzt werden:

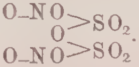
$$6\,FeSO_4 + 8\,HNO_3 = 2\,Fe(SO_4)_3 + Fe(NO_3)_6 + 4\,H_2O + 2\,NO.$$
$$6\,FeSO_4 + 2\,NaNO_3 + 5\,H_2SO_4 = 3\,Fe(SO_4)_3 + 2\,NaHSO_4 + 4\,H_2O + 2\,NO.$$

Um das hierbei entstehende Gas von Stickstoff und Stickoxydul zu reinigen benutzt man die Eigenschaft des Stickoxyds, sich mit Eisenoxydulsulfat zu einer eigenthümlichen Verbindung zu vereinigen, deren rothbraune Lösung beim Erhitzen Stickoxyd abgiebt. Man leitet das Gas durch eine kalte concentrirte Lösung dieses Salzes, erhitzt sie nachher und lässt das sich entwickelnde Gas unter eine mit Wasser gefüllte und abgesperrte Glocke treten.

Stickoxydgas ist farblos, hat 1·039 spec. Gewicht, ist in Wasser wenig löslich, nimmt aus der Luft sogleich Sauertsoff auf und wird zu rothgelbem Stickstoffdioxydgas. Es ist von Cailletet 1878 durch einen Druck von 104 Atmosphären bei — 11° zu einer Flüssigkeit condensirt, die bei 270 Atmosphären Druck noch bei + 8° nicht vergaste. Es unterhält die Verbrennung weniger gut als Stickoxydulgas, eine brennende Kerze, brennender Schwefel verlöschen darin, doch brennender Phosphor, erhitztes Kalium, sogar glühendes Eisen, verbrennen darin.

Wird Stickoxyd mit Wasserstoff zusammen durch mit Platinschwamm oder platinirtem Asbest gefüllte glühende Röhren geleitet, so entstehen Wasser und Ammoniak (S. 434), trifft es aber mit Wasserstoff im Entstehungsmomente zusammen, wird es z. B. durch eine Reihe von Flaschen geleitet, in denen sich ein Wasserstoff entwickelndes erwärmtes Gemisch von granulirtem Zinn und verdünnter Salzsäure befindet, so entsteht Hydroxylamin, $NH_2.OH$, Ammoniak, in dem ein Wasserstoffatom durch ein Hydroxyl ersetzt ist ($2\,NO + 3\,H_2 = 2\,NH_2.OH$), das als salzsaures Hydroxylamin gelöst bleibt, nur als Salz oder in wässriger Lösung bekannt ist; letztere reagirt alkalisch, reducirt aus vielen Metallsalzlösungen Metalle, aus alkalischer Kupferlösung rothes Kupferoxydul.

Mit Chlor verbindet sich Stickoxyd zu Nitrosylchlorid, $NOCl$, einem gelben Gase, dem Chlorid der salpetrigen Säure, das bei — 8° flüssig wird, mit Brom bei Abkühlung auf — 7 bis 15° zu schwarzbraunem flüssigen Nitrosylbromid, $NOBr$, das sich schon bei — 2° zersetzt und bei + 20° flüssiges, dunkelbraunrothes Nitrosyltribromid, $NOBr_3$ hinterlässt. Sättigt man Schwefeltrioxyd mit trocknem Stickoxydgas und erhitzt es bis nahe zum Sieden, so entsteht das Anhydrid der Nitrosulfonsäure (Bleikammerkrystalle S. 396), Nitrosulfonsäureanhydrid,



$$\begin{array}{l} O{-}NO \\ \qquad O \\ O{-}NO \end{array}\begin{array}{l} >SO_2 \\ >SO_2 \end{array}.$$

Zu erkennen ist Stickoxydgas an seiner Eigenschaft mit Luft oder Sauerstoffgas sogleich rothgelbes Stickstoffdioxydgas zu bilden, ferner Eisenoxydulsulfatlösung rothbraun zu färben (S. 454).

Untersalpetrige Säure, Nitrosylsäure, $HNO, = H.NO$ oder $OH.N$ ist in wässriger Lösung bekannt. Ihr Silbersalz ist 1871 von Divers durch Einwirken von nascirendem Wasserstoff auf Alkalinitratlösung, und Mischen der mit Essigsäure angesäuerten Lösung mit Silbernitrat als gelber Niederschlag erhalten worden ($KNO_3 + 2\,H_2 = KNO + 2\,H_2O$); ($KNO + AgNO_3 = AgNO + KNO_3$). 1877 hat van der Plaats aus dem Silbersalz mit Salzsäure auch die Säure abgeschieden, sie in wässriger Lösung erhalten. Diese ist farblos, klar, reagirt stark sauer, ist ziemlich beständig, kann unzersetzt selbst mit Essigsäure oder Salpetersäure gemischt gekocht werden, färbt Kaliumjodidkleister blau, reducirt Kaliumpermanganat. Langsam zersetzt sich die Säure wahrscheinlich in Wasser und Stickoxydul, in die sie wie ihr Silbersalz durch concentrirte Schwefelsäure zerlegt wird. Das Natriumsalz dieser Säure ist von Menke beim Schmelzen von Natriumnitrat mit Eisenspänen erhalten.

Stickstofftrioxyd, Salpetrigsäureanhydrid, N_2O_3, $= O(NO)_2$. Ist wegen seiner leichten Zersetzbarkeit schwer zu isoliren, entsteht, wenn ein trocknes Gemisch von 4 Vol. Stickoxyd und 1 Vol. Sauerstoff durch ein erhitztes Rohr geleitet wird ($4\,NO + O_2 = 2\,N_2O_3$), wenn trocknes Stickoxydgas zu stark gekühltem flüssigen Stickstofftetroxyd tritt ($2\,NO + N_2O_4 = 2\,N_2O_3$), oder letzteres mit ½ Th. Wasser bei sehr niedriger Temperatur zusammengebracht wird ($2\,N_2O_4 + H_2O = N_2O_3 + 2\,HNO_3$), wornach dann durch Erwärmen auf 0° das Trioxyd von der Salpetersäure abdestillirt werden kann.

Werden leicht oxydirbare Stoffe, wie Zucker, Stärkmehl, Arsentrioxyd mit Salpetersäure zusammen erhitzt, so bilden sich Stickstofftri- und -dioxyd, die beide durch Abkühlung zu einer grünen Flüssigkeit verdichtet werden. Wird diese erwärmt und dazu Stickoxyd geleitet, so vereinigt sich dieses mit dem Dioxyd zu Trioxyd ($NO_2 + NO = N_2O_3$); das entweichende Gas wird erst durch ein heisses, dann durch ein stark gekühltes Rohr geleitet, es verdichtet sich in letzterem zu flüssigem, indigblauem Stickstofftrioxyd, das bei — 30° nicht fest wird, unter — 2°, und wie seine Bildung aus einem erhitzten Gemisch von Stickoxyd und Sauerstoff zeigt, auch in hoher Temperatur gasförmig existirt, über — 2° aber, bei gewöhnlicher Temperatur und bei gelindem Erwärmen sich in Stickoxyd und Sauerstoff zerlegt. In eiskaltem Wasser löst es sich zu

Salpetriger Säure, HNO_2, $= OH.NO$, die nur in Lösung bekannt ist, schon bei gelindem Erwärmen derselben in Salpetersäure, Stickoxyd und Wasser zerfällt ($3\,HNO_2 = HNO_3 + 2\,NO + H_2O$). Ihre Salze, Nitrite, sind beständiger, fast alle in Wasser löslich, entstehen ausser beim Lösen von Metallhydroxyden in der Säurelösung bei vorsichtigem Erhitzen mancher Nitrate unter Sauerstoffverlust ($2\,KNO_3 = 2\,KNO_2 + O_2$), oder nach Zusatz eines den Sauerstoff aufnehmenden Metalles ($KNO_3 + Pb = KNO_2 + PbO$), auch bei Einwirkung von überschüssigem Metall auf Salpetersäure, also durch Reduction des erst entstandenen Nitrats durch Metall. Ammoniumnitrit bildet sich nach Berthelot bei mehrstündigem Hindurchschlagen eines starken elektrischen Funkens durch ein Gemenge von Wasserdampf und Stickstoff (S. 427), es ist in Brunnen- und Flusswasser, spurenweis auch in der Luft, hier aber nicht durch Verdunsten von Wasser an der Luft entstanden, sondern nach Carius durch Oxydation des Ammoniaks der Luft durch Ozon (S. 290). Nitrite verpuffen beim Erhitzen auf Kohle wie Nitrate, unterscheiden sich von ihnen aber dadurch, dass sie mit verdünnter Schwefelsäure rothgelbes Stickstoffdioxydgas entwickeln, dass ihre mit Schwefelsäure vermischte Lösung eine Kaliumpermanganatlösung sogleich entfärbt, kaliumjodidhaltigen Stärkmehlkleister sogleich blau färbt. Diese Reactionen dienen zur Nachweisung der salpetrigen Säure (S. 236 u. 412).

Stickstofftetroxyd, N_2O_4, $= (NO_2)_2$. 2 Vol. Stickoxyd und 1 Vol. Sauerstoff vereinigen sich im trocknen Zustande zu einem dunkelrothgelben Gase, das bei allmälig zunehmender Abkühlung immer weniger gefärbt erscheint, sich in eine gelbe, später farblose Flüssigkeit, endlich in eine farblose Krystallmasse verwandelt. Diese ist Stickstofftetroxyd. Bei allmälig steigender Temperatur wird sie wieder flüssig, gasförmig, Flüssigkeit und Gas färben sich mehr und mehr gelb bis braunroth, endlich bei 140° ist rothbraunes Stickstoffdioxydgas, NO_2, entstanden. Stickstofftetroxyd existirt also nur bei niedriger Temperatur, in erhöheter zerlegt sich 1 Mol. desselben in 2 Mol. Stickstoffdioxyd ($N_2O_4 = 2\,NO_2$), die bei genügender Abkühlung wieder 1 Mol. Stickstofftetroxyd werden.

Wird daher gelbrothes Stickstoffdioxydgas, welches beim Zusammentreffen von 2 Vol. Stickoxyd und 1 Vol. Sauerstoff ($2\,NO + O_2 = 2\,NO_2$), beim Einwirken von Schwefeldioxyd auf überschüssige Salpetersäure ($SO_2 + 2\,HNO_3 = H_2SO_4 + 2\,NO_2$), beim Erhitzen gewisser Nitrate, z. B. des Bleinitrats ($Pb(NO_3)_2 = PbO + O + 2\,NO_2$) entsteht, durch stark abgekühlte Röhren geleitet, so wird es nach dem Grade der Abkühlung in eine gelbrothe Flüssigkeit, oder eine farblose Krystallmasse verwandelt, mehr oder weniger Stickstofftetroxyd sein. Zweckmässig wird zur Gewinnung des Tetroxyds Arsentrioxyd in einem Glaskolben mit Salpetersäure von 1·39 spec. Gew. erhitzt, das rothgelbe Gas, welches Di- und Trioxyd ist, durch stark gekühlte Röhren geleitet, und in die in diesen sich ansammelnde Flüssigkeit Sauerstoff geleitet, um das Trioxyd auch in Dioxyd umzuwandeln ($N_2O_3 + O = 2\,NO_2$), (Hassenbach).

Das bei gewöhnlicher Temperatur immer Dioxyd enthaltende Tetroxyd ist flüssig, gelbbraun, unter — 9° fest, farblos, darüber schmilzt es zu farbloser, dann gelber bis rothgelber Flüssigkeit, die bei 22° siedet und rothbraunes, unangenehm und erstickend riechendes Stickstoffdioxydgas giebt. Stickstoffdioxyd ist in wechselnden Mengen in Salpetersäure gelöst in der rauchenden Salpetersäure (S. 462).

Durch Wasser werden Stickstofftetroxyd und -Dioxyd zersetzt, mit eiskaltem Wasser geben sie salpetrige Säure und Salpetersäure, mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur Salpetersäure und Stickoxyd:

$$2\,NO_2 + H_2O = HNO_2 + HNO_3;$$
$$3\,NO_2 + H_2O = 2\,HNO_3 + NO.$$

Daher reagirt Dioxydgas in feuchter Luft sauer, wurde früher als Untersalpetersäure angesehen und bezeichnet, obgleich Salze solcher Säure nicht zu erhalten waren. Wie Wasser verhalten sich Alkalihydroxydlösungen, sie geben damit Nitrate und Nitrite. Wird Stickstoffdioxyd in concentrirte Schwefelsäure geleitet, so entstehen dieselben vierseitigen rhombischen Krystalle, welche als Bleikammerkrystalle bekannt Nitrosulfonsäure sind (S. 396):

$$2\,NO_2 + (OH)_2SO_2 = OH.O\text{–}NO.SO_2 + OH.NO_2.$$

Stickstoffdioxyd ist ausser an seiner Farbe und seinem Geruch daran zu erkennen, dass es aus Alkalijodiden Jod frei macht, aber aus Alkalibromiden kein Brom; es zeigt alle Reactionen der salpetrigen Säure.

Stickstoffpentoxyd, Salpetersäureanhydrid, N_2O_5, $= O(NO_2)_2$. Ist von Deville 1849 entdeckt, entsteht beim Ueberleiten von trocknem Chlor über anfangs auf 95°, später, nach Beginn der Reaction, auf 50 bis 60° erwärmtes Silbernitrat; bei sorgfältigem Abkühlen der Vorlage erstarrt das überdestillirende Pentoxyd krystallinisch. Hierbei entsteht zunächst neben Sauerstoff Nitroxylchlorid, das Chlorid der Salpetersäure, dies wirkt dann weiter auf Silbernitrat ein und es entsteht Pentoxyd:

$$Cl_2 + AgNO_3 = AgCl + O + NO_2Cl,$$
$$NO_2Cl + AgO.NO_2 = AgCl + O(NO_2)_2.$$

Es entsteht ferner nach Weber, wenn concentrirter Salpetersäure mittelst Phosphorpentoxyd die Elemente des Wassers entzogen werden neben Metaphosphorsäure:

$$2\,OH.NO_2 + P_2O_5 = O(NO_2)_2 + 2\,HPO_3.$$

Wird in 2 Mol. concentrirteste Salpetersäure bei 0° 1 Mol. trocknes Phosphorpentoxyd allmälig eingetragen, die dickflüssige Mischung in einer Retorte gelinde erwärmt, das in der Vorlage sich ansammelnde Destillat gut abgekühlt, so besteht es aus zwei roth gefärbten Schichten, von denen die obere hauptsächlich Stickstoffpentoxyd neben seiner Verbindung mit salpetriger Säure enthält. Die abgehobene Schicht trübt sich beim Stehen in Eiswasser, aus der orangegelben Flüssigkeit scheidet sich nach und nach krystallinisches Stickstoffpentoxyd aus, das von der Mutterlauge getrennt durch Schmelzen und wieder Kühlen gereinigt werden kann.

Schwefelsäure vermag selbst in concentrirtestem Zustande der Salpetersäure die Elemente des Wassers nicht zu entziehen, wohl aber rauchende Schwefelsäure wegen ihres Gehaltes an Schwefeltrioxyd. Und doch kann sie nicht dazu verwendet werden, weil das entstehende Pentoxyd gleich mit den Elementen der Schwefelsäure eine Verbindung eingeht, die beim Erwärmen sich wohl zersetzt, aber kein Pentoxyd giebt.

Farblose, glänzende, durchsichtige, rhombische Säulen, die bei etwa 30° schmelzen, bei 45 bis 50° nicht unzersetzt sieden, Sauerstoff und Stickstoffdioxyd geben. Bei raschem Erhitzen zersetzen sie sich unter Explosion, beim Aufbewahren oft von selbst; aus feuchter Luft nehmen sie Wasser auf, zerfliessen zu Salpetersäure, dieselbe Säure bilden sie beim Zusammentreffen mit Wasser unter starker Erwärmung.

Salpetersäure, HNO_3, $= OH.NO_2$. Sie soll schon den alten Aegyptern bekannt gewesen sein, ist sicher im 8. Jahrhundert dargestellt worden. Geber und Dschafar erhielten sie, als sie in einer Retorte ein Gemisch von Salpeter, cyprischem Vitriol (Kupfervitriol) und Alaun bis zum Rothglühen erhitzten, wobei die letzteren Salze die zur Zersetzung des ersteren nothwendige Schwefelsäure lieferten, und nannten sie wegen ihrer lösenden Wirkung Aqua dissolutiva. Spätere Alchemisten verwendeten statt des Kupfervitriols und Alauns Eisenvitriol, nannten das Destillat Aqua fortis, nach seiner Gewinnung aus Salpeter (nitrum) Spiritus nitri acidus, oder weil mit seiner Hülfe Gold von Silber zu scheiden war „Scheidewasser“. Glauber scheint zuerst in der Mitte des 17. Jahrhunderts den Salpeter mit Schwefelsäure zersetzt zu haben; im 18. Jahrhundert wurde die Säure Acidum nitri genannt; allmälig ist daraus der Name Acidum nitricum geworden.

Die Zusammensetzung der Säure suchte zuerst Lavoisier zu ermitteln; er erkannte darin 1776 Sauerstoff und hielt sie für eine Verbindung desselben mit Salpetergas (Stickoxyd), dessen Natur ihm jedoch unbekannt war. Cavendish erklärte sie 1785 für eine Verbindung phlogistischer Luft (Stickstoff) mit dephlogistisirter Luft (Sauerstoff), nachdem er ihre Bildung bei anhaltendem Durchschlagen elektrischer Funken durch ein feuchtes

Gemenge beider Gase beobachtet hatte, Davy erklärte sie 1816 für ein Hydrat der eigentlichen Salpetersäure, und Williamson sah sie als Wasser an, in dem 1 Atom Wasserstoff durch das Radikal der Säure NO_2 ersetzt sei. Jetzt gilt sie für die Verbindung dieses Radikals mit Hydroxyl.

In der Natur kommt Salpetersäure nicht frei vor, aber es finden sich mehrere ihrer Salze. In der atmosphärischen Luft ist stets etwas Ammoniumnitrat enthalten, nach Carius durch Einwirkung von Ozon auf vorhandenes Ammoniak neben Ammoniumnitrit und Wasserstoffsuperoxyd entstanden (S. 290). Das Ozon spielt demnach eine wichtige Rolle in der Salpetersäurebildung. Da nun Ozonisirung des Sauerstoffs bei anhaltendem Hindurchschlagen des elektrischen Funkens erfolgt, so ist es erklärlich, dass die Luft nach Gewittern durch den Blitz ozonreicher geworden, auch reicher an Ammoniumnitrat ist. Aus der Luft geht das leicht in Wasser lösliche Nitrat in die atmosphärischen Niederschläge über, sie führen es dem Boden zu, und ihre befruchtende Wirkung auf die Vegetation verdanken sie nicht zuletzt ihrem Gehalt an Salpetersäure und Ammoniak. Freilich ist derselbe nur gering; in 1 Million Th. Regenwasser fanden

Barral:

1852	Salpetersäure:	Ammoniak:
Januar	7·64 Th.	2·53 Th.
Februar	11·77 „	9·65 „
März	6·86 „	1·47 „
April	3·57 „	3·53 „
Mai	5·57 „	1·14 „
Juni	1·84 „	1·84 „

Goppelsröder:

1871	Ammoniumnitrat:	
	Minimum.	Maximum.
Januar	4·6 Th.	7·8 Th.
Februar	3·2 „	6·5 „
März	3·8 „	18·2 „
April	3·2 „	6·8 „
Mai	3·2 „	14·8 „
Juni	3·2 „	9·1 „

allein ist auch der Gehalt nicht gross, so ist doch die dem Boden jährlich durch Regenwasser zugeführte Menge der Nitrate nicht gering. Bechi bestimmte sie im Regenwasser zu Florenz und zu Vallambrosa in den Appenninen 957 m hoch für 1 qHm Oberfläche im Jahre

		Florenz:			Vallambrosa:
		1870	1871	1872	
Regenmenge	cm	9284	10789	12909	20278
Ammoniak	g	13236	10572	12917	10433
Salpetersäure	g	15728	9153	13057	11726

Die Hauptmenge der Nitrate im Boden stammt jedoch nicht vom Ammoniumnitrat der Luft, sondern von stickstoffhaltigen organischen Stoffen, deren Stickstoff bei ihrer Fäulniss und Verwesung erst in Ammoniak, dieses aber bei Gegenwart von Alkalisalzen, Kalk, durch Oxydation in Salpetersäure übergeht. Diese verbindet sich mit den Basen zu Salzen, namentlich mit dem Alkali verwitterter feldspathartiger Gesteine; der Process findet besonders dann statt, wenn der Boden locker ist, Luft und Wasser zutreten können, die Temperatur nicht zu niedrig ist. Daher das Vorkommen salpetersaurer Salze an vielen Orten: In Ostindien, Siebenbürgen, wo in den Dörfern thierische stickstoffhaltige Secrete den Boden durchtränken und die Bildung von Kaliumnitrat (Kalisalpeter) oft so reichlich veranlassen, dass er am Boden auswittert, nur zusammengekehrt zu werden braucht (Kehrsalpeter); an kalkhaltigen Mauern von Viehställen, wo häufig Calciumnitrat (Mauersalpeter) auswittert. Ausgedehnte Lager eines „Calliche“ genannten Bodens, der 40 und mehr Procent Natriumnitrat enthält, finden sich in einer regenlosen Gegend des südlichen Perus, in der Provinz Tarapakka, der Wüste Atakama; die das Nitrat begleitenden Salze lassen schliessen, dass es auf einem früheren Meeresboden durch Verwesung von Seethieren und Seepflanzen entstanden ist. Seit 1840 werden die Lager abgebaut, von dort gereinigter Natronsalpeter als Chilisalpeter in den Handel gebracht, aus ihm vorzugsweise Salpetersäure dargestellt.

Aus dem Boden gelangen die leicht in Wasser löslichen salpetersauren Salze auch in Brunnen- und Flusswasser, in die Pflanzen, von denen einige verhältnissmässig reich an Nitraten sind.

Ausser bei anhaltendem Hindurchschlagen des elektrischen Funkens durch ein feuchtes Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff, wobei nach Carius die Bildung nicht durch Ozon erfolgen soll, bildet sich Salpetersäure beim Verpuffen von 3 bis 5 Vol. Knallgas mit 1 Vol. Luft im Eudiometer, beim Verbrennen von Wasserstoff in einem Kolben, in den man Sauerstoff leitet, so lange die Luft nicht daraus verdrängt ist; auch bei Verbrennung von Heiz- und Leuchtmaterialien entsteht Ammoniumnitrat, wenn dabei nicht gleichzeitig reducirend wirkende Stoffe, wie bei der Verbrennung von Steinkohlen Schwefeldioxyd, auftreten. Aus ihren Salzen wird Salpetersäure durch solche Mineralsäuren frei gemacht, die sich mit ihr nicht zersetzen, also durch Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure, aber nicht durch Salzsäure, weil die allerdings durch sie frei gemachte Salpetersäure sich mit ihr zersetzt (s. Königswasser). Wohl stets wird die Säure durch Zersetzung eines Nitrats mit Schwefelsäure dargestellt.

In der Pharmacopoea germanica sind vier Salpetersäuren aufgenommen:

a) **Rauchende Salpetersäure, Acidum nitricum fumans** (Spiritus nitri fumans; Acidum nitroso-nitricum). Ist früher für flüssige salpetrige Säure gehalten, später als Lösung von Stickstoffdioxyd und salpetriger Säure in höchst concentrirter Salpetersäure erkannt, zuerst von **Glauber** in der noch üblichen Weise dargestellt. Die Pharm. germ. giebt keine Vorschrift zu ihrer Darstellung, die gewöhnlich durch Zersetzung von Kaliumnitrat (Kalisalpeter) mit Schwefelsäure erfolgt. Letztere hat vorzugsweise Neigung saure Salze zu bilden; kommt sie in genügender Menge mit Kaliumnitrat zusammen, so entstehen Kaliumhydrosulfat und Salpetersäure:

$$\underbrace{KNO_3}_{\substack{101{\cdot}2\\(1)}} + \underbrace{H_2SO_4}_{\substack{98\\(1)}} = KHSO_4 + \underbrace{HNO_3}_{\substack{63\\(0{\cdot}62)}};$$

reicht die Menge der Schwefelsäure zu dieser Zersetzung nicht hin, so wird nur ein Theil des Nitrats zersetzt, ein anderer bleibt mit dem entstandenen Kaliumhydrosulfat gemischt zunächst unzersetzt. Beim Erhitzen des Ganzen destillirt die gebildete Salpetersäure über, bei steigender Temperatur aber wirkt das gebildete Kaliumhydrosulfat auf das noch nicht zersetzte Kaliumnitrat ein, es entsteht Kaliumsulfat, Salpetersäure wird frei, destillirt aber bei der hohen Temperatur nicht ganz unzersetzt über, sondern zerlegt sich theilweis in Sauerstoff, Wasser und Stickstoffdioxyd, von denen letzteres sich in der überdestillirten und noch zum Theil überdestillirenden Salpetersäure auflöst:

$$\begin{aligned} KNO_3 + H_2SO_4 &= KHSO_4 + HNO_3, \\ KHSO_4 + KNO_3 &= K_2SO_4 + HNO_3, \\ 2\,HNO_3 &= O + H_2O + 2\,NO_2; \end{aligned}$$

oder in eine Gleichung zusammengefasst:

$$\underbrace{4\,KNO_3}_{\substack{404{\cdot}8\\(2)}} + \underbrace{2\,H_2SO_4}_{\substack{196\\(1)}} = 2\,K_2SO_4 + O + \left\{\begin{array}{l} 2\,HNO_3 \\ 2\,NO_2 \\ H_2O. \end{array}\right.$$

Bei Darstellung rauchender Salpetersäure sind also die Mengenverhältnisse zwischen Salpeter und Schwefelsäure nach der letzten Gleichung zu nehmen, die Säure muss concentrirt, der Salpeter ganz trocken sein, damit nicht zu viel Stickstoffdioxyd durch Wasser zersetzt werden kann. In eine trockne Retorte werden 2 Th. gepulverter Kalisalpeter und 1 Th. concentrirte Schwefelsäure gebracht; der Hals der nur halb gefüllten Retorte wird in eine trockne, von aussen zu kühlende Vorlage gesteckt, die Retorte auf ein mässiges Kohlenfeuer gestellt. Die Destillation beginnt bald; wird das Feuer allmälig verstärkt, so beginnt die Mischung etwas zu steigen, rothbraune Gase treten auf, welche die Retorte und Vorlage zuletzt ganz erfüllen, sich in der überdestillirten Säure lösen, sie rothbraungelb färben. Wenn zuletzt bei ziemlich starkem Feuer der Inhalt der Retorte ruhig fliesst, so ist die Destillation beendet. Das in der Retorte zurückgebliebene Kaliumsulfat wird beim Erkalten steinhart, sprengt dann meistens die Retorte, die überdestillirte Säure muss sogleich in ein trocknes, mit Glasstöpsel zu schliessendes Glas gebracht werden.

Es ist nicht zu empfehlen, statt des Kalisalpeters Natronsalpeter (Natriumnitrat) zu verwenden, da seine Zersetzung beim Destilliren mit Schwefelsäure von einem starken Schäumen der Mischung begleitet ist.

Rauchende Salpetersäure ist eine braunrothe Flüssigkeit von 1·52 bis 1·525 spec. Gew., die an der Luft, namentlich beim Umgiessen, viel rothbraunes Gas entwickelt, sehr ätzend und zerstörend auf organische Stoffe wirkt. Sie enthält durchschnittlich 8 Proc. Stickstoffdioxyd, bei längerem Hindurchleiten von Luft kann es auf 2 Proc. vermindert werden. Das bei gelindem Erwärmen sich entwickelnde Gas wird durch abgekühlte Röhren geleitet zu einer gelben Flüssigkeit condensirt, aus der bei nochmaligem Destilliren und Sammeln des Destillates in stark gekühlten Röhren festes Stickstofftetroxyd gewonnen werden kann. Bei vorsichtigem Mischen der Säure mit kaltem Wasser bildet sich unter Erwärmung erst eine grüne Schicht, die salpetrige Säure enthält, dann eine farblose Mischung, welche Stickstoffdioxyd nicht mehr enthält (S. 457).

Die Säure soll nach der Pharm. germ. mit Wasser vermischt durch Silbernitrat oder Bariumnitrat nur wenig getrübt werden, also höchstens nur Spuren von Salz- oder Schwefelsäure enthalten dürfen. Weitere Prüfung s. Salpetersäure.

b) Rohe Salpetersäure, Acidum nitricum crudum (Scheidewasser, Aqua fortis). Sie wird in Fabriken mittelst

Schwefelsäure aus Natronsalpeter (Chilisalpeter) dargestellt, der billiger als Kalisalpeter ist und doch mehr als jener Salpetersäure giebt: 17 Th. Natronsalpeter geben dieselbe Menge Salpetersäure wie 20 Th. Kalisalpeter.

In den Fabriken werden zur Zersetzung des Salpeters sehr verschiedene Mengen Schwefelsäure verwendet, in einigen so viel, dass sich neben Salpetersäure Natriumhydrosulfat bilden kann:

$$\underbrace{NaNO_3}_{\substack{85\\(1)}} + \underbrace{H_2SO_4}_{\substack{98\\(1\cdot15)}} = NaHSO_4 + \underbrace{HNO_3}_{\substack{63\\(0\cdot76)}};$$

dabei erfolgt die Zersetzung leicht, bei nicht hoher Temperatur, Salpetersäure destillirt unzersetzt über und das zurückbleibende Natriumhydrosulfat ist noch flüssig aus den heissen Zersetzungsapparaten herauszunehmen. In den meisten Fabriken wird aber weniger Schwefelsäure genommen, so dass zum Theil, oder ganz Natriumsulfat entsteht:

$$\underbrace{2\,NaNO_3}_{\substack{170\\(1)}} + \underbrace{H_2SO_4}_{\substack{98\\(0\cdot57)}} = NaSO_4 + \underbrace{2\,HNO_3}_{\substack{126\\(0\cdot74)}};$$

dabei erfolgt die vollständige Zersetzung schwer, erst in erhöhter Temperatur, die überdestillirende Säure enthält Stickstoffdioxyd, das zurückbleibende Natriumsulfat ist heiss dickflüssig, erst nach dem Erkalten der Zersetzungsapparate in Stücken herauszunehmen; aber die Kosten für Schwefelsäure sind halb so hoch, wie nach dem vorigen Verfahren. Gewöhnlich wird in den Fabriken das Verhältniss zwischen Natronsalpeter und Schwefelsäure genommen wie 1 : 0·85, dabei werden von 1 Th. Natronsalpeter 1·2 bis 1·3 Th. Salpetersäure von 1·33 spec. Gewicht erhalten.

Die Zersetzungsapparate sind liegende, gusseiserne Cylinder, die gleichmässig von heissen Feuergasen umspielt werden können und in der Regel in ihrer oberen Hälfte inwendig mit Backsteinen oder einem Mantel von gebranntem Thon ausgekleidet sind, um eine Zerstörung des Eisens durch Salpetersäure zu verhindern. Am unteren Theil der Cylinder ist ein 8 cm weites, kurzes Abflussrohr angebracht, aus dem nach beendeter Destillation flüssiges Natriumhydrosulfat abfliessen kann; es ist während der Destillation mit einem mit Thon gedichteten eisernen Stöpsel geschlossen. Beide Enden der Cylinder, welche den Feuergasen nicht ausgesetzt sein dürfen, sind mit Sandsteinplatten verschlossen, die mit einer Mischung von Eisenfeile, Salmiak, Schwefel und Essig angekittet sind. In der vorderen Sandsteinplatte ist oben eine Oeffnung zum Einfüllen des Salpeters, die mit einem, mit Thon zu dichtenden Sandsteinstöpsel zu schliessen ist, und im Stöpsel wieder eine Oeffnung, welche während der Arbeit mit einem Kitt von Thon und Wasserglas verschlossen ist, durch welche mittelst eines Bleirohrs Schwefelsäure zugegossen werden kann. In der oberen Hälfte der hinteren Sandsteinplatte ist eine Oeffnung; in dieser steckt eine Thonröhre, durch welche die bei der Destillation übergehenden Salpetersäuredämpfe in eine Reihe von Steingutkrügen geführt werden; sie sind an ihren oberen Theilen durch Röhren verbunden, in ihnen condensiren sich die Salpetersäuredämpfe, die nicht condensirten Gase aber gehen von hier in einen Koaksthurm und begegnen einem herabfallenden Wasserregen, der die letzten Reste von Salpetersäure verdichtet und Stickstoffdioxyd bei Luftzutritt in Salpetersäure verwandelt. Die zur Verdichtung der Salpetersäuredämpfe dienenden Steingutvorlagen, Bonbonnes, haben unten ein Abflussrohr mit Hahn zum Ablassen der angesammelten Säure. Sie werden, wenn der Salpeter mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt wird, in der Regel mit wenig Wasser beschickt, um gleich eine Handelssäure zu bekommen, bleiben aber leer, wenn Bleipfannenschwefelsäure von 1·72 spec. Gewicht verwendet wird. In den meisten Fabriken zieht man concentrirte Schwefelsäure der schwächeren vor: In einer englischen Fabrik werden 305 Kg Chilisalpeter mit 240 Kg concentrirter Schwefelsäure während 18 Stunden möglichst gleichmässig erhitzt und in die 6 bis 8 Vorlagen so viel Wasser gegeben, dass 363 Kg Salpetersäure von 1·35 spec. Gew. entstehen; in den Retorten bleiben 295 Kg hartes Natriumsulfat, das zur Sodagewinnung verwendet wird.

Anstatt der Cylinder werden jetzt häufig gusseiserne Kessel verwendet, in denen zur Zeit 650 Kg Chilisalpeter mit 700 Kg concentrirter Schwefelsäure zersetzt werden. Im Deckel der Kessel ist eine weite, mit Stöpsel zu schliessende Oeffnung zum Einfüllen des Materials, dann ein röhrenförmiger Ansatz, aus dem mittelst Rohrs die entweichenden Salpetersäuredämpfe in mehrere mit einander verbundene Condensationsgefässe von je 100 l Inhalt treten und in ihnen verdichtet werden. Die Condensationsgefässe werden leer vorgelegt: Im ersten sammelt sich Säure verschiedener Concentration, so dass es möglich ist, erst stärkere, dann schwächere Säure abzulassen; im zweiten und dritten Gefäss verdichtet sich Säure von 1·5 spec. Gewicht mit 2 Proc. Stickstoffdioxyd, im vierten und fünften rothe rauchende Salpetersäure von 1·55 spec. Gew.; durch Einleiten von Luft in diese rauchende Säure wird ihr Gehalt an Stickstoffdioxyd bis auf 2 Proc. vermindert, so dass sie nun mit der Säure aus dem zweiten und dritten Gefäss vereint als hochgrädige Salpetersäure von 1·5 spec. Gew. in den Handel gebracht werden kann. Nach beendeter Destillation wird aus den Kesseln, noch ehe sie erkalten, das flüssige Natriumhydrosulfat durch die weite Oeffnung des Deckels herausgeschöpft, in den Vorlagen haben sich von 100 Th. 96procentigem Chilisalpeter 68 Th. Salpetersäure von 1·5 spec. Gew. und 17 Th. schwächere Säure angesammelt.

Rohe Salpetersäure ist eine schwach gelbliche, klare Flüssigkeit, kommt im Handel meistens von 1·35 bis 1·4 spec. Gewicht vor, soll nach der Pharm. germ. 1·323 bis 1·331 spec. Gew. bei 50 bis 52 Proc. reiner Salpetersäure besitzen; sie schmeckt und reagirt stark sauer, färbt Haut, Nägel und ähnliche organische Stoffe gelb, wirkt ätzend, löst viele Metalle u. s. w. Sie ist nie frei von Stickstoffdioxyd, enthält fast immer etwas Chlor, nicht selten auch Spuren von Jodsauerstoffverbindungen, die aus Natriumchlorid, resp. Natriumjodid enthaltendem Salpeter hineingekommen sind, ausserdem etwas Eisenoxydsalz, zuweilen nicht unbedeutende Mengen von Schwefelsäure und Natriumsulfat; die Pharmacopoe verlangt ihre vollständige Flüchtigkeit beim Erhitzen, Natriumsulfat würde zurückbleiben. Prüfung auf die genannten Verunreinigungen s. S. 472.

c) Reine Salpetersäure, Acidum nitricum purum, welche die Pharm. germ. nur Acidum nitricum nennt, ist entweder direct durch Destillation des Salpeters mit Schwefelsäure, oder durch Rectification roher Salpetersäure zu erhalten. Der zu verwendende Kalisalpeter muss frei von Kaliumchlorid, der Natronsalpeter frei von Natriumchlorid und Natriumjodid sein, da sie sonst eine Chlor, Wasserstoffchlorid, resp. Jod, Wasserstoffjodid und Jodsäure enthaltende Salpetersäure geben würden, die einer weiteren Reinigung bedürfte. Andere Verunreinigungen des Salpeters und der rohen concentrirten Schwefelsäure hindern die Gewinnung reiner Säure nicht.

Zur Reinigung des im Handel vorkommenden Kalisalpeters für Darstellung von Salpetersäure wird seine heisse, concentrirte wässrige Lösung unter fortwährendem Umrühren vollständig erkalten gelassen, das dabei niedergefallene Salpetermehl auf einem Filter gesammelt, mit wenig kaltem Wasser oder gesättigter wässriger Lösung von reinem Kalisalpeter gewaschen, bis die ablaufende Lösung durch Silberlösung nicht mehr getrübt wird und das nun reine Kaliumnitrat getrocknet. Eine Reinigung des Chilisalpeters gelingt zwar auch, wenn er gepulvert längere Zeit mit Wasser ausgewaschen wird, allein es löst sich dabei gar zu viel von ihm selbst auf; besser ist es daher, die wässrige Lösung eines durch Umkrystallisiren schon möglichst gereinigten Chilisalpeters mit Silbernitrat zu vermischen, bis dieses keinen Niederschlag mehr erzeugt, und die nach dem Absetzen des gefällten Silberchlorids erhaltene klare Lösung direct zur Trockne zu verdunsten. Der zurückbleibende Salpeter enthält eine Spur Silbernitrat, aber das schadet für seine Verwendung zur Salpetersäurebereitung nicht, das ausgeschiedene Silberchlorid ist wieder zu verwerthen, die Reinigungsmethode ist nicht umständlich.

Zur Darstellung reiner Salpetersäure muss der Salpeter mit so viel Schwefelsäure zersetzt werden, dass sich saures Sulfat bilden kann. Es ist Kalisalpeter dem Natronsalpeter vorzuziehen, wenn sehr concentrirte Salpetersäure darzustellen verlangt wird, weil er sich beim Erhitzen mit Schwefelsäure ohne Aufschäumen der Mischung zersetzt, Natronsalpeter nicht. Zur Gewinnung weniger concentrirter Säure, wie sie auch die Pharmacopoe verlangt, ist dagegen Natronsalpeter recht gut zu verwenden, denn mit nicht zu concentrirter Schwefelsäure erfolgt seine Zersetzung beim Erhitzen auch ohne Aufschäumen. Nach der S. 462 aufgestellten Gleichung wird 1 Th. reines Kaliumnitrat in eine trockne Retorte geschüttet, mittelst langen Trichterrohrs 1 Th. concentrirte Schwefelsäure zugesetzt, dabei der Hals der Retorte nicht durch Salz oder Säure verunreinigt; dann wird die mit Vorlage ohne jede Verkittung verbundene Retorte auf Kohlenfeuer oder im Sandbade so lange erhitzt, bis in die von aussen mit Wasser zu kühlende Vorlage keine Salpetersäure mehr übergeht, der Inhalt der Retorte vollständig geschmolzen ist und ruhig fliesst. Das nach beendeter Destillation in der Retorte gebliebene Kaliumhydrosulfat wird am besten etwas abgekühlt, aber noch flüssig durch den Hals der Retorte ausgegossen; die überdestillirte Säure hat meistens 1·48 spec. Gewicht, erscheint gelblich wegen eines Stickstoffdioxydgehaltes.

Bei der Verwendung von Natronsalpeter ist zu berücksichtigen, dass nach der S. 464 aufgestellten Gleichung 1 Th. Natronsalpeter 1·15 Th. concentrirte Schwefelsäure zur Zersetzung braucht; wird diese mit $^1/_4$ Th. ihres Gewichts Wasser vermischt, und 1 Th. Natronsalpeter mit 1·5 Th. der so verdünnten Schwefelsäure zusammen destillirt, die Destillation in gleicher Weise ausgeführt, wie bei Anwendung von Kalisalpeter, so schäumt die Mischung nicht bedeutend, die überdestillirte Säure wird 1·38 spec. Gewicht besitzen und nicht so viel Stickstoffdioxyd enthalten als concentrirtere.

Ist der Salpeter chlorhaltig gewesen, so wird es auch die daraus gewonnene Salpetersäure sein, sie bedarf der Reinigung. Die frühere Pharmacopoea Borussica hatte das vorgesehen und vorgeschrieben, eine mit Silbernitratlösung sich trübende, also chlorhaltige Säure aus einer Retorte so lange zu destilliren, bis das Destillat durch Silbernitrat nicht mehr getrübt werde, dann den Rückstand zu verwenden. Sie ging von der Voraussetzung aus, dass alles Chlor der Säure zuerst als Salzsäure mit Salpetersäure übergehe, die übrige Säure dann chlorfrei sei. Die Entfernung des Chlors gelingt in dieser Weise jedoch nur, wenn die Salpetersäure mindestens ein spec. Gewicht von 1·38 besitzt und etwa $^1/_4$ Th. derselben abdestillirt wird; schwächere Salpetersäure ist in dieser Weise nicht von Chlor zu befreien, sie destillirt bis zuletzt chlorhaltig über. Ist aber die durch Zersetzung eines Salpeters zu gewinnende Salpetersäure chlorhaltig zu erwarten, und braucht man keine ganz concentrirte Säure, so ist es weit vortheilhafter, statt aus Salpeter, die reine Salpetersäure durch Rectification der oft nur sehr wenig chlorhaltigen rohen Säure des Handels darzustellen. Sie ist concentrirt genug, um beim Erhitzen in den erst übergehenden Destillaten alles Chlor zu verlieren; die Rectification bietet namentlich den Vortheil vor einer Zersetzung von Salpeter, dass die Operationen einfacher sind, die Destillation rascher verläuft, weniger Brennmaterial verbraucht wird, kein wenig werthvolles Nebenproduct entsteht und die Retorte ganz bleibt, die fast stets beim Herausnehmen des zurückgebliebenen Sulfats zertrümmert wird. Die zuerst überdestillirende chlorhaltige Salpetersäure ist als rohe Säure gut zu verwenden.

Zur Rectification wird rohe Salpetersäure aus einer im erhitzten Sandbade liegenden, oder auf Kohlenfeuer stehenden tubulirten, mit Vorlage verbundenen Retorte destillirt, das Destillat öfter geprüft, ob es nach dem Verdünnen mit Wasser noch durch

Silbernitrat getrübt wird. Ist das nicht mehr der Fall, so wird die Vorlage gewechselt und der Inhalt der Retorte weiter, jedoch nicht ganz bis zur Trockne überdestillirt. Im Rückstande bleiben Schwefelsäure, Sulfat, Eisenoxydsalz, Jodsäure; die überdestillirte Säure ist farblos, wird durch Silberlösung nicht getrübt, auch nicht nach längerer Zeit (s. unten), und zeigt 1·4 bis 1·41 spec. Gewicht.

Es ist von Wackenroder, Smith, besonders von Roscoe nachgewiesen, dass concentrirte Salpetersäure beim Sieden allmälig schwächer, verdünnte allmälig concentrirter wird, zuletzt eine Säure überdestillirt, die nach Roscoe bei 120·5° bis zu Ende siedet und bei 1·414 spec. Gew. 68 Proc. Salpetersäure enthält. Beim Rectificiren roher Salpetersäure von gewöhnlich 1·38 bis 1·39 spec. Gew. wird also die zuerst überdestillirende chlorhaltige Säure eine schwächere sein, die weiterhin überdestillirende chlorfreie Säure aber bis zu Ende vom spec. Gew. 1·414 übergehen, also immer noch concentrirter sein, als es die Pharm. germ. verlangt.

Man hat vorgeschlagen, der rohen Salpetersäure vor ihrer Rectification etwas Silbernitratlösung zuzusetzen, um dadurch ihr Chlor als Silberchlorid zu fällen. Aber das ist unpraktisch; denn die hinterher rectificirte Säure wird anfangs chlorfrei sein, nach einiger Zeit aber wieder Reactionen auf Chlor mit Silberlösung geben. Soll sie hierdurch überhaupt erst chlorfrei werden, so muss sie vollständig klar, vom Silberniederschlag getrennt, rectificirt werden, da heisse Salpetersäure den Silberniederschlag wieder zersetzt; sie bleibt aber nicht chlorfrei, wird nach einiger Zeit wieder durch Silberlösung getrübt. Denn es ist in der Salpetersäure das Chlor nicht nur als Wasserstoffchlorid, sondern auch frei und als Nitrosylchlorid; kommt Silbernitrat dazu, so scheidet sich zwar Silberchlorid aus, aber es entsteht zugleich etwas unterchlorige Säure, die beim Rectificiren mit überdestillirt und allmälig sich in chlorige Säure und Salzsäure umsetzt, so dass die rectificirte Säure nach einiger Zeit wieder durch Silberlösung getrübt wird. Es ist daher besser, die rohe Säure ohne Zusatz von Silbernitrat zu rectificiren.

Concentrirte Salpetersäure ist gelblich gefärbt, da sie stets etwas Stickstoffdioxyd und salpetrige Säure enthält. Diese können daraus durch Rectification nicht entfernt werden, da Salpetersäure beim Erhitzen theilweis immer wieder in Wasser, Sauerstoff und Stickstoffdioxyd zerfällt, aber sie verliert sie, wenn man sie gelinde erwärmt und längere Zeit, endlich bis zum Erkalten, einen Strom trockner Luft hindurch leitet, der Stickstoffdioxyd und salpetrige Säure mit fortführt. Dann ist die Säure farblos, riecht schwach, eigenthümlich, hat 1·52 spec. Gewicht, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an, wirkt ätzend, erzeugt Wunden auf der Haut. Sie wird im Licht, namentlich in directem Sonnenlicht gelb gefärbt, entwickelt Stickstoffdioxydgas, beginnt bei 86° zu sieden, färbt sich dunkelgelb, nachdem $^3/_4$ Th. abdestillirt sind ist sie farblos; sie enthält 95·8 Proc. wasserfreie Salpetersäure, da ja bei ihrer Zersetzung in Siedhitze unter anderem auch Wasser entstand, das zurück blieb und gebunden wurde; bei weiterem Destilliren geht noch stärkere Säure über, endlich aber eine bei 120·5° siedende von 1.414 spec. Gewicht mit 68 Proc. wasserfreier Salpetersäure. Bei — 50° wird ganz concentrirte Salpetersäure butterweich, krystallinisch. Weniger concentrirte Salpetersäure, namentlich durch Rectification roher Säure gewonnene, auch die Salpetersäure der Pharm. germ. von 1·185 spec. Gewicht, ist farblos, geruchlos, schmeckt stark sauer, färbt Haut, Nägel, Wolle und viele organische Stoffe gelb, röthet Lackmuspapier stark, raucht an der Luft nicht, färbt sich im Sonnenlicht nur gelblich, wenn sie wenigstens 1·3 spec. Gewicht besitzt. Wie sie sich beim Erhitzen verhält ist schon oben gesagt. Aus ihrem specifischen Gewicht ist nach Kolb ihr Gehalt an wasserfreier Salpetersäure und Stickstoffpentoxyd zu ermitteln:

Spec. Gew. bei 15°.	Gewichtsprocente		Spec. Gew. bei 15°.	Gewichtsprocente		Spec. Gew. bei 15°.	Gewichtsprocente	
	HNO_3.	N_2O_5.		HNO_3.	N_2O_5.		HNO_3.	N_2O_5.
1·530	100·00	85·71	1·486	87·45	74·95	1·429	71·24	61·06
1·530	99·84	85·57	1·482	86·17	73·86	1·423	69·96	60·00
1·530	99·72	85·47	1·477	85·00	72·89	1·419	69·20	59·31
1·529	99·52	85·30	1·474	84·00	72·00	1·414	68·00	58·29
1·523	97·89	83·90	1·470	83·00	71·14	1·410	67·00	57·43
1·520	97·00	83·14	1·467	82·00	70·28	1·405	66·00	56·57
1·516	96·00	82·28	1·463	80·96	69·39	1·400	65·07	55·77
1·514	95·27	81·66	1·460	80·00	68·57	1·395	64·00	54·85
1·509	94·00	80·57	1·456	79·00	67·71	1·393	63·59	54·50
1·506	93·01	79·72	1·451	77·66	66·56	1·386	62·00	53·14
1·503	92·00	78·85	1·445	76·00	65·14	1·381	61·21	52·46
1·499	91·00	78·00	1·442	75·00	64·28	1·374	60·00	51·43
1·495	90·00	77·15	1·438	74·01	63·44	1·372	59·59	51·08
1·494	89·56	76·77	1·435	73·00	62·57	1·368	58·88	50·47
1·488	88·00	75·43	1·432	72·39	62·05	1·363	58·00	49·71

Spec. Gew. bei 15°.	Gewichtsprocente		Spec. Gew. bei 15°.	Gewichtsprocente		Spec. Gew. bei 15°.	Gewichtsprocente	
	HNO_3.	N_2O_5.		HNO_3.	N_2O_5.		HNO_3.	N_2O_5.
1·358	57·00	48·86	1·274	43·53	37·31	1·166	27·00	23·14
1·353	56·10	48·08	1·264	42·00	36·00	1·157	25·71	22·04
1·346	55·00	47·14	1·257	41·00	35·14	1·138	23·00	19·71
1·341	54·00	46·29	1·251	40·00	34·28	1·120	20·00	17·14
1·339	53·81	46·12	1·244	39·00	33·43	1·105	17·47	14·97
1·335	53·00	45·40	1·237	37·95	32·53	1·089	15·00	12·85
1·331	52·33	44·85	1·225	36·00	30·89	1·077	13·00	11·14
1·323	50·99	43·70	1·218	35·00	29·29	1·067	11·41	9·77
1·317	49·97	42·83	1·211	33·86	29·02	1·045	7·22	6·62
1·312	49·00	42·00	1.198	32·00	27·43	1·022	4·00	3·42
1·304	48·00	41·14	1·192	31·00	26·57	1·010	2·00	1·71
1·298	47·18	40·44	1·185	30·00	25·71	0·999	0·00	0·00
1·295	46·64	39·97	1·179	29·00	24·85			
1·284	45·00	38·57	1·172	28·00	24·00			

Mit Wasser lässt sich Salpetersäure in jedem Verhältniss mischen unter Contraction und Wärmeentwicklung; letztere erreicht nach Kolb ihr Maximum, wenn auf 1 Mol. Säure 3 Mol. Wasser, oder auf 100 Th. Säure 85·7 Th. Wasser kommen. Die Pharm. germ. verlangt eine Salpetersäure von 1·185 spec. Gewicht bei 30 Proc. HNO_3; gewöhnlich ist die dargestellte Säure concentrirter, muss also mit Wasser verdünnt werden, dessen Menge annähernd in derselben Weise sich berechnen lässt, wie es S. 225 für die Verdünnung der Salzsäure angegeben ist.

d) Verdünnte Salpetersäure, Acidum nitricum dilutum, ist in der Pharm. germ. aufgenommen, wird durch Mischen gleicher Theile officineller reiner Salpetersäure (1·185 spec. Gew.) und Wasser erhalten, soll 1·085 bis 1·089 spec. Gew. haben.

Salpetersäure ist eine einbasische Säure, bildet neutrale Salze, Nitrate, der Formel $\overset{'}{Me}NO_3$, $\overset{''}{Me}(NO_3)_2$, $\overset{'''}{Me}(NO_3)_3$ entsprechend zusammengesetzt, die fast alle krystallisiren und in Wasser leicht löslich sind. Ausserdem bildet sie basische Salze, d. i. neutrale Salze, deren Säurerest zum Theil durch OH oder O ersetzt ist, entsprechend den Formeln $\overset{''}{Me}NO_3OH$, $\overset{'''}{Me}NO_3O$, $\overset{''}{Me}_3(NO_3)_2O_2$. Die Existenz solcher basischer Nitrate lässt bei der grossen Aehnlichkeit des Stickstoffs mit Phosphor in seinen Verbindungsverhältnissen auf die Existenz einer Salpetersäure schliessen, deren Zusammensetzung die Formel $H_3NO_4, = (OH)_3NO$ ausdrücken, und mit der der Phosphorsäure oder Orthophosphorsäure,

$H_3PO_4, = (OH)_3PO$, übereinstimmen würde. So wie aus dreibasischer Orthophosphorsäure durch Wasserabgabe die einbasische Metaphosphorsäure entsteht ($H_3PO_4 = H_2O + HPO_3$), so würde aus der entsprechenden dreibasischen Orthosalpetersäure die einbasische Metasalpetersäure entstehen ($H_3NO_4 = H_2O + HNO_3$), die jetzt bekannte Salpetersäure wäre demnach Metasalpetersäure, die neutralen Nitrate wären Metanitrate, die basischen Nitrate aber die neutralen oder sauren Salze der noch nicht isolirten Orthosalpetersäure, also Orthonitrate, z. B.

Basische Metanitrate	=	Saure oder neutrale Orthonitrate:
$\overset{''}{\cancel{\text{Hg}}}NO_3OH$		$\overset{''}{\cancel{\text{Hg}}}HNO_4$
$\dddot{\text{Bi}}NO_3O$		$\dddot{\text{Bi}}NO_4$
$\ddot{\text{Hg}}_3(NO_3)_2O_2$		$\ddot{\text{Hg}}_3(NO_4)_2$.

Nitrate bilden sich beim Einwirken von Salpetersäure auf Metalloxyde, Metallhydroxyde, Carbonate, auch beim Lösen der meisten Metalle in der Säure, wobei je nach Menge, Concentration oder Temperatur der letzteren neben den Nitraten niedere Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, vorzugsweise Stickoxyd, oder wohl gar Ammoniak auftreten, von denen sich letzteres gleich in Ammoniumnitrat verwandelt; der frei werdende Wasserstoff der Säure reducirt hierbei einen Theil der Salpetersäure:

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO.$$
$$4Zn + 10HNO_3 = 4Zn(NO_3)_2 + 5H_2O + N_2O,;$$
$$4Zn + 10HNO_3 = 4Zn(NO_3)_2 + 3H_2O + NH_4NO_3.$$

Auf sehr viele Körper wirkt Salpetersäure oxydirend, sie selbst wird dabei reducirt; Schwefel, Phosphor, Arsen führt sie in Säuren über, sauerstoffärmere Verbindungen dieser Elemente in die sauerstoffreichsten, sie oxydirt granulirtes Zinn, gepulvertes Antimon, ohne sie zu lösen, unter stürmischer Entwicklung rothgelber Gase (N_2O_3 und NO_2), giebt an viele organische Substanzen Sauerstoff ab, zersetzt sie meistens, oxydirt zum Theil ihren Wasserstoff zu Wasser, ihren Kohlenstoff zu Oxalsäure oder Kohlendioxyd; bei grosser Concentration der Säure erfolgt die Zersetzung zuweilen unter Entzündung der organischen Körper; mit Cellulose, Glycerin bildet sie sogenannte Salpetersäureäther, mit Benzol, Phenol u. a. Substanzen sogenannte Nitroverbindungen (s. organ. Verb.).

Zu prüfen ist Salpetersäure auf Concentration, d. h. auf Gehalt an wasserfreier Salpetersäure, durch Bestimmung ihres specifischen Gewichts (S. 470); auf Schwefelsäure: Bei ihrer Gegenwart wird die mit 20 Th. Wasser verdünnte Säure durch Bariumchlorid von ausscheidendem Bariumsulfat getrübt, bei sehr geringer Menge erst nach einiger Zeit; auf Salzsäure: Silbernitrat erzeugt in salzsäurehaltiger verdünnter Salpetersäure Trübung, einen weissen Niederschlag von Silberchlorid; auf Chlor: Es veranlasst die Lösung eines Goldblättchens in der Säure; auf Jod: Die mit 4 bis 6 Th. Wasser verdünnte Säure färbt bei Anwesenheit freien Jods einige damit geschüttelte Tropfen Chloroform rothviolett, oder sie wird nach Zusatz von Stärkmehlkleister durch entstehendes Jodstärkmehl blau gefärbt; auf Jodsauerstoffverbindungen*): Sie sind zugegen, wenn die durch Schütteln mit Chloroform als jodfrei erkannte, oder durch sorgfältiges Ausschütteln mit Chloroform von Jod befreiete verdünnte Salpetersäure nach Zusatz von wenig Wasserstoffsulfid, oder Schwefeldioxyd, oder granulirtem Zinn damit geschütteltes Chloroform rothviolett färbt, denn durch die Reagentien werden Jodsauerstoffverbindungen zu Jod reducirt; jedoch muss von den beiden ersten Reductionsmitteln ein Ueberschuss vermieden werden, weil sonst das frei gemachte Jod durch sie wieder in Verbindungen übergeführt wird; es ist eine Jodsauerstoffverbindung sicher an einem blauen Ring zu erkennen, der an der Berührungsstelle einiger Tropfen der mit gleichviel Wasser und wenig Stärkmehllösung vermischten Salpetersäure und einiger Tropfen Wasserstoffsulfidwasser erscheint (Biltz). Auf Stickstoffdioxyd, salpetrige Säure: Ihre Anwesenheit ergiebt sich daraus, dass die mit Wasser verdünnte Säure nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumpermanganatlösung nicht roth bleibt, sondern mehr oder weniger rasch entfärbt wird, denn nur die niederen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs werden durch Kaliumpermanganat oxydirt; ferner daraus, dass die mit 5 Th. Wasser vermischte

---

*) Eine Prüfung der Salpetersäure auf Jodsauerstoffverbindungen ist nicht überflüssig, obgleich beim Destilliren des gewöhnlich etwas Natriumjodat enthaltenden Chilisalpeters das Jodat durch Schwefelsäure nicht zersetzt wird, Jodsäure nicht überdestilliren kann. Allein das dem Chilisalpeter oft beigemengte Natriumjodid giebt bei seiner Zersetzung mit Schwefelsäure Wasserstoffjodid, selbst freies Jod; beide gehen in das Destillat über, werden hier durch die Salpetersäure oxydirt, dabei entsteht wohl selten Jodsäure, aber eine oder die andere der niedrigeren Sauerstoffverbindungen des Jods (S. 349), welche gelöst bleiben.

Säure sich mit kaliumjodidhaltigem Stärkmehlkleister blau färbt, denn nur die niederen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs (allerdings auch Chlor) machen Jod aus Kaliumjodid frei (S. 237); auf Alkalisulfate: Sie bleiben beim Verdunsten der Säure in einer Schale zurück; auf Eisenoxydsalze: Sie veranlassen eine blutrothe Färbung der verdünnten Säure durch Kaliumsulfocyanid, jedoch bei gleichzeitiger Anwesenheit von salpetriger Säure erst nach einiger Zeit.

Zu erkennen ist Salpetersäure in ihren Lösungen, auch in den Lösungen ihrer Salze, nachdem aus ihnen durch Zusatz reiner concentrirter Schwefelsäure die Salpetersäure frei gemacht worden ist, an folgenden Reactionen: Eine durch wenige Tropfen Indigolösung blau gefärbte Lösung wird bald, namentlich rasch beim Erwärmen, entfärbt, weil Salpetersäure aus dem Indigblau mit gelblicher Farbe sich lösendes Isatin bildet. Eine salpetersäurehaltige Flüssigkeit entwickelt nach Zusatz von Kupferspänen und etwas concentrirter Schwefelsäure beim Erhitzen rothgelbes Stickstoffdioxydgas, das einen mit kaliumjodidhaltigem Stärkmehlkleister bestrichenen Papierstreifen bläuet; wird eine concentrirte wässrige Eisenoxydulsulfatlösung vorsichtig auf eine Salpetersäure enthaltende Flüssigkeit geschichtet, so zeigt sich bald an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten eine braunrothe Zone; mit derselben braunrothen Zone umgiebt sich ein Eisenoxydulsulfatkrystall, der in salpetersäurehaltiger Lösung einige Zeit liegt, die Färbung wird durch Bildung einer Verbindung von Eisenoxydulsulfat mit Stickoxyd bedingt (Richemont); auch verdünnteste Salpetersäure färbt sich rosenroth bis dunkelbraunroth, wenn sie an einem Glasstab zu etwa 0·5 cbcm einer Anilinsulfatlösung (10 Tropfen Anilin, 50 cbcm 15procentige Schwefelsäure) in einem Porcellanschälchen gesetzt wird (Braun); sie färbt sich schön rosenroth bis dunkelroth, wenn man selbst zu einem halben Tropfen derselben einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure und dann 1 bis 2 Tropfen Brucinlösung setzt (Kersting), s. Prüfung des Wassers, S. 331. Salpetersäure oder Nitrate enthaltende Lösungen entwickeln auf Zusatz von Natronlauge und fein vertheiltem Zink beim Erwärmen Ammoniak (S. 434) (Fr. Schulze); dasselbe entwickelt sich auch, wenn man in erwärmte Nitratlösung eine in Kupfervitriollösung eingetauchte, dünne Zinkplatte, die dann mit schlammigem Kupfer überzogen sein wird, eintaucht, wobei sich Zink auf Kosten des Sauerstoffs vom Wasser oxydirt, der frei werdende Wasserstoff das Nitrat zersetzt ($KNO_3 + 4\,H_2 = NH_3 + KOH + 2\,H_2O$), (Gladstone und Tribe). Aus Salpetersäure und Nitraten wird ebenfalls Ammoniak gebildet durch Zinnchlorür nach Zusatz von Salzsäure ($HNO_3 + 4\,SnCl_2 + 8\,HCl = NH_3 + 4\,SnCl_4 + 3\,H_2O$), wobei natürlich das Ammoniak gleich als Ammoniumchlorid gelöst wird (Pugh).

Alle Nitrate zersetzen sich beim Erhitzen unter Sauerstoffabgabe, bilden Nitrite, Oxyde, oxydiren dabei oxydirbare Stoffe oft unter Explosion, z. B. Salpeter auf Kohle erhitzt verpufft, woran sie zu erkennen sind.

Die Bestimmung der Salpetersäure ist deshalb umständlich, weil sie keine einzige in Wasser unlösliche Verbindung bildet, aus deren Menge die ihrige zu berechnen wäre. Gewöhnlich bestimmt man die Menge einer oxydirbaren Substanz, die durch die vorhandene Salpetersäure oxydirt worden ist, oder die Menge des dabei auftretenden Stickoxyds, oder die Menge Ammoniak, welche aus der Salpetersäure gebildet wurde, und berechnet daraus die Menge der Salpetersäure. Derartige Methoden sind:

Methode von Fresenius: Beruht darauf, dass Eisenchlorür in salzsaurer Lösung durch eine bestimmte Menge Salpetersäure in Eisenchlorid verwandelt wird, demnach aus der zurückgebliebenen Menge Eisenchlorür die der Salpetersäure zu berechnen ist:

$$\underbrace{6\,FeCl_2}_{\substack{762\\(168\ Fe)}} + 6\,HCl + \underbrace{2\,HNO_3}_{\substack{126\\(63\ HNO_3)}} = 3\,FeCl_6 + 4\,H_2O + 2\,NO.$$

In eine tubulirte Retorte von etwa 200 cbcm Inhalt mit langem Hals bringt man genau abgewogen etwa 1·5 g Claviersaitendraht, klemmt sie in einen Halter so ein, dass ihr Hals etwas schräg nach oben gerichtet ist, fügt etwa 30 bis 40 cbcm reine concentrirte Salzsäure hinzu, leitet durch den Tubulus mittelst einer nur 2 cm in die Retorte reichenden Glasröhre Kohlendioxydgas ein und verbindet den Retortenhals mit einer etwas Wasser enthaltenden U-Röhre. Nunmehr wird der Bauch der Retorte in ein Wasserbad gestellt, darin bis zum Lösen des Eisens erhitzt und nach dem Erkalten der Lösung im Kohlendioxydgasstrom durch den Tubulus der Retorte das in einem kleinen Glasröhrchen abgewogene salpetersaure Salz mit dem

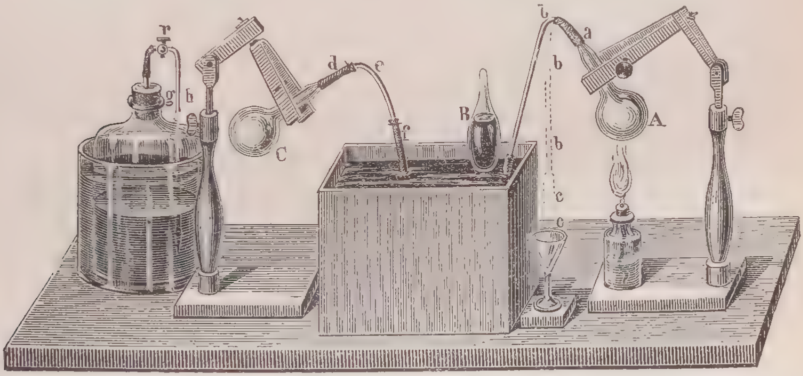
Röhrchen geworfen. Die Menge des Salzes ist so zu berechnen, dass darin nicht mehr als 2 dg Salpetersäure sind.

Nachdem die Verbindung des Halses mit dem U-Rohr hergestellt ist, erhitzt man den Inhalt der Retorte erst eine Viertelstunde im Wasserbade, dann auf der Gasflamme zum wallenden Sieden, bis die Lösung nicht mehr dunkel, sondern hellroth gefärbt erscheint, und setzt dieses Sieden auch dann noch einige Minuten fort. Hierbei ist durch öfteres Umschütteln ein Ansetzen von trocknem Salz an der Retortenwandung zu verhindern. Bevor das Sieden aufhört, wird der Kohlendioxydgasstrom verstärkt, auf dass nicht beim Wegnehmen der Gasflamme durch das U-Rohr Luft in die Retorte treten kann. Man lässt im Gasstrome erkalten, giesst dann den Inhalt der Retorte in einen $^1/_4$ l Glaskolben, spült die Retorte gut mit ausgekochtem Wasser aus, bringt die Gesammtlösung genau auf $^1/_4$ l, und bestimmt nun darin die Menge unzersetzt gebliebenen Eisenchlorürs. 50 cbcm der Lösung werden in einen grossen Glaskolben zu etwa 1 l mit Schwefelsäure stark angesäuertem Wasser gegossen; es wird dazu so lange aus einer Ausgussbürette $^1/_{10}$-Normalchamäleonlösung tropfenweis zugesetzt, bis die Mischung bleibend roth erscheint, alles Chlorür durch Kaliumpermanganat oxydirt ist. Die verbrauchten cbcm Chamäleonlösung werden notirt. Nun werden von Neuem 50 cbcm der Eisenchlorür-Chloridlösung zugesetzt, abermals mit Chamäleonlösung titrirt, noch einmal 50 cbcm Eisenlösung zugesetzt u. s. f., bis beim dritten und vierten Male die Anzahl der verbrauchten cbcm Chamäleonlösung übereinstimmen. Diese gelten, aus ihnen ist die Menge Eisenchlorür in $^1/_4$ l Lösung, darnach die Menge Salpetersäure in der angewendeten Menge Substanz zu berechnen. Sind z. B. für die letzten beiden Titrationen für 50 cbcm Eisensalzlösung je 32 cbcm Chamäleonlösung verbraucht, so würden für $^1/_4$ l = 5 × 32 = 160 cbcm verbraucht sein. Da 1 cbcm $^1/_{10}$-Normalchamäleonlösung = 0·0056 g Eisen entspricht, so entsprechen 160 cbcm = 0·896 g Eisen, welche als Chlorür gelöst blieben, nicht in Chlorid verwandelt sind. Diese von der angewandten Menge Eisen = 1·5 g abgezogen = 0·604 g Eisen, welche durch die Salpetersäure in Chlorid verwandelt sind, und da nach oben stehender Gleichung 168 g Fe = 63 g HNO_3 entsprechen, so entsprechen 0·604 g Fe = 0·2265 g HNO_3, = 0·1941 g N_2O_5, die in der angewandten Menge Substanz enthalten waren.

Diese Bestimmung ist jedoch nur auszuführen, wenn die auf Salpetersäure zu prüfende Substanz nicht schon an und für sich oxydirbare Stoffe beigemengt enthält. Ist das der Fall, z. B. bei Bestimmung der Nitrate im Boden, Dünger, in Pflanzensäften, Extracten, so bedient man sich besser der

Methode von Schlösing: Sie beruht darauf, dass das beim Einwirken von Salpetersäure auf Eisenchlorür auftretende Stickoxydgas (s. Gleichung S. 475) durch Sauerstoff wieder in Salpetersäure zurückverwandelt, und deren Menge durch titrirte Natriumhydroxydlösung bestimmt werden kann. Sie erfordert den in Fig. 126 dargestellten Apparat.

Fig. 126.



Man bringt das abgewogene Nitrat in den Ballon *A*, dessen ausgezogener Hals durch eine vulkanisirte Kautschukröhre *a* mit einer engen Glasröhre *b* verbunden wird, *c* ist eine zweite mit *b* verbundene, 15 cm lange enge Kautschukröhre. Man kocht die Lösung des Nitrates, welche neutral oder alkalisch sein muss, bis sie nur noch ein geringes Volumen einnimmt, treibt durch die Wasserdämpfe alle Luft vollständig aus *A* und den Röhren, taucht zuletzt *c* in ein Glas, welches eine Lösung von Eisenchlorür in Salzsäure enthält, entfernt die Lampe, regulirt das Zurücksteigen durch Zusammendrücken des Schlauches *c* mit den Fingern und lässt, wenn die Eisenlösung fast absorbirt ist, noch drei bis vier Male Salzsäure in getrennten Portionen zurücksteigen, um die Röhre ganz von Eisenchlorür zu befreien. Noch ehe Luft in die Röhre dringen konnte, schliesst man *c* mit einem Quetschhahn, taucht *c* unter das Quecksilber der Wanne und führt ihr Ende unter die Glocke *B*. Man setzt jetzt die Lampe wieder unter *A*, um die Reaction vor sich gehen zu lassen, ersetzt unmittelbar darauf den Quetschhahn durch den Druck der Finger und hebt diesen wieder auf, sobald sich ein Druck von innen nach aussen geltend macht. Ist die Reaction beendet, so nimmt man *c* unter *B* weg. *B* ist eine aus einem Vorstoss gemachte Glocke, die das 3- bis 4fache Volumen des aufzufangenden Gases fassen kann; ihr oberer Theil ist so ausgezogen, dass ihr Hals später bequem in einen Kautschukschlauch geschoben und auch die Spitze leicht abgebrochen werden kann. Sie wird erst mit Wasser gefüllt, um alle Luft zu entfernen, dann mit Quecksilber; zuletzt bringt man mittelst einer Pipette zuvor ausgekochte Kalkmilch hinein. Das in *B* eintretende Stickoxydgas wird durch letztere von sauren Dämpfen befreit. Es soll nun in den Ballon *C* gebracht und in ihm durch Sauerstoff in Salpetersäure zurückverwandelt werden.

Der Ballon *C* enthält etwas Wasser; er ist durch das Kautschukrohr *d* mit dem Glasrohr *e* verbunden, das an seinem anderen Ende die dünne, 10 cm lange Kautschukröhre *f* trägt. Man erhitzt nun das in *C* enthaltene Wasser zum Sieden, bis durch die Wasserdämpfe alle Luft vollständig aus dem Ballon und den Röhren ausgetrieben ist, verbindet *f* mit der Spitze der Glocke *B*, die man mit einem Diamant zuvor ein wenig geritzt hat, und bricht dann das Ende dieser Spitze ab. Anfangs schlägt sich der Dampf in der Glocke nieder, wobei gleichzeitig eine kleine in der Spitze haftende Menge Kalkmilch herausgetrieben wird. Nimmt man aber jetzt die Lampe weg, so beginnt bald ein entgegengesetzter Strom, der das Stickoxydgas in den Ballon treibt. Sobald die Kalkmilch in der Glocke fast bis an den Rand der Röhre *f* tritt, schliesst man *f* mit einem Quetschhahn. Man lässt jetzt, um auch den letzten Rest des Stickoxydgases nach *C* zu bringen, 20 bis 30 cbcm Wasserstoffgas in die Glocke treten und auch dieses wie zuvor absorbiren. Jetzt schliesst man *f* mit dem Quetschhahn, entfernt sein Ende von der Spitze der Glocke, verbindet es dafür mit der Glasröhre *h* des Sauerstoffbehälters, öffnet dessen Hahn *r*, dann auch den Quetschhahn und lässt auf diese Weise Sauerstoff nach *C* treten. Sobald der Zweck erreicht ist, schliesst man *r*, trennt *h* und *f*, wartet eine Viertelstunde und bestimmt alsdann die Menge der regenerirten freien

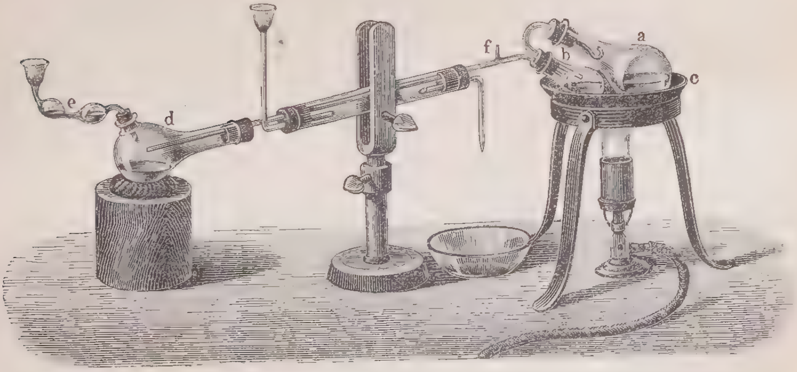
Salpetersäure mittelst $^1/_{10}$-Normalnatriumhydroxydlösung. Man färbt die Säure durch wenige Tropfen Lackmuslösung roth, setzt $^1/_{10}$-Normalnatriumhydroxydlösung *) aus einer Bürette hinzu, bis die Mischung entschieden blau erscheint, titrirt dann die überschüssig zugesetzte Natriumhydroxydlösung mit einer $^1/_{10}$-Normalsalzsäure **) zurück, bis die Mischung anfängt bleibend roth zu sein. Werden die verbrauchten cbcm Salzsäure von den zugesetzten cbcm Natriumhydroxydlösung abgezogen, so bleiben die zum Neutralisiren der entstandenen Salpetersäure verwendeten cbcm Natriumhydroxydlösung. Von diesen entspricht 1 cbcm = 0·0063 g HNO_3, = 0·0054 g N_2O_5, wonach die Gesammtmenge in der angewandten Menge Substanz leicht zu berechnen ist.

Methode von Franz Schulze (Harcourt, Siewert): Beruht darauf, dass Salpetersäure und ihre Salze beim Kochen ihrer Lösung nach Zusatz von Alkalihydroxyd und fein vertheiltem Zink oder Eisen für je 1 Mol. Salpetersäure 1 Mol. Ammoniak liefern:

$$\underbrace{HNO_3}_{63} + 8\,KOH + 2\,Zn_2 = 4\,Zn(OK)_2 + 3\,H_2O + \underbrace{NH_3}_{17}.$$

Dazu wird der in Fig. 127 dargestellte Apparat verwendet.

Fig. 127.



Aus einer Bürette lässt man eine zur Neutralisation des entwickelten Ammoniaks mehr als genügende Menge Normalschwefelsäure in die Vorlage *d*, etwas auch in die Kugelröhre *e* fliessen, notirt die Gesammtmenge der zugelassenen Schwefelsäure, färbt sie in der Vorlage *d* mit Lackmuslösung schwach roth. In die Glasflasche *a* bringt man ungefähr 50 g fein gekörntes Zink und etwa 25 g Eisenfeile, welche durch Sieben und Glühen im Wasserstoffgasstrome gereinigt worden sind, darauf die abgewogene Substanz, 20 cbcm Wasser und 20 cbcm Kalilauge von 1·3 spec. Gew. Nun wird der Theil des Sandbades *c* unter dem Kolben *a* erhitzt, bis sein Inhalt siedet, dann die Gaslampe so gestellt, dass auch das Wasser im Kölbchen *b* gelinde siedet. Die Flüssigkeit wird so in einer Operation zwei Male destillirt und die von *a* etwa übergerissenen Spuren Kaliumhydroxyd in *b* vollständig zurückgehalten. Das Ende der beiden Ausgangsröhren ist der Sicherheit wegen ausgezogen und umgebogen. Die Destillation erfordert 1 bis 2 Stunden, und ist beendet, wenn Wasserstoff, der sich zuletzt mit zunehmender Concentration der Kalilauge entwickelt, die Kugelröhre 5 bis 10 Minuten lang regelmässig passirt hat.

---

*) 4 g Natriumhydroxyd in Wasser zu 1 gelöst.

**) 3·65 g Wasserstoffchlorid in Wasser zu 1 l gelöst.

Sobald beim Erkalten des Apparates die Flüssigkeit in *e* nach *d* zurückgestiegen ist, nimmt man vom kleinen Tubulus *f* den Kautschukpfropfen fort und lässt Wasser durch das Kühlrohr fliessen, um aus ihm die letzten Spuren Ammoniak sicher in die Vorlage zu bringen. Jetzt giebt man der Kugelröhre *e* durch Umdrehen eine vertikale Lage, spült sie mit Wasser nach, nimmt sie weg, verschliesst den Tubulus der Vorlage durch einen Pfropf. Nachdem endlich die Vorlage abgenommen und der untere Theil des Kühlrohrs aussen abgespült worden ist, schreitet man zum Titriren der durch Ammoniak nicht neutralisirten freien Schwefelsäure mit $^1/_{10}$-Normalnatriumhydroxydlösung in oben angegebener Weise, berechnet darnach die durch das gebildete Ammoniak neutralisirten cbcm $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure, von der 1 cbcm = 0·0063 g HNO_3, = 0·0054 g N_2O_5 entspricht, daraus die Gesammtmenge in der angewandten Substanz.

Das in *a* zurückgebliebene Zink und Eisen braucht nur mit Wasser, verdünnter Schwefelsäure und wiederum mit Wasser abgespült zu werden, um für eine zweite Salpetersäurebestimmung wieder anwendbar zu sein.

Die Salpetersäure findet concentrirt und verdünnt in der Medicin Verwendung, dient zur Darstellung vieler wichtiger pharmaceutischer und technischer Präparate, wird in der analytischen Chemie als Lösungsmittel verwendet, in Künsten und

Gewerben viel benutzt. Grosse Mengen werden zur Fabrikation von Höllenstein für die Photographen verbraucht, zur Bereitung von Theerfarben, Schwefelsäure, Sprengöl, Schiessbaumwolle und Collodiumwolle, zur Darstellung von Aluminium-, Eisenoxyd- und Bleisalzen für die Färbereien und Zeugdruckereien, von Strontium- und Bariumnitrat für die Feuerwerkerei. Salpetersäure dient auch zur Gewinnung von

Königswasser, Acidum chloro-nitrosum (Aqua regis); ist in der Pharm. germ. aufgenommen, wird durch Mischen von 3 Th. Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure erhalten. Im 9. Jahrhundert ist es von Geber durch Auflösen von Salmiak in Salpetersäure dargestellt und zum Lösen von Gold und Schwefel verwendet, im 15. Jahrhundert empfahl es Basilius Valentinus durch Mischen von Salpeter- und Salzsäure zu bereiten, er nannte es Königswasser, da es Gold, den König der Metalle, löste. Zuerst ist das Gemisch beider Säuren nur ein mechanisches; aber dass es das nicht bleibt, geht schon daraus hervor, dass es Gold, Platin und andere Metalle löst, die in jeder der beiden Säuren allein nicht löslich sind. Bald schon wirken die beiden Säuren zersetzend auf einander ein; es bilden sich Chlor und zwei andere, bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Verbindungen, Nitrosylchlorid, $NOCl$ (s. S. 455) und Nitroxylchlorid, NO_2Cl, die im Säuregemisch sich lösen, es gelb färben, die sich immer von Neuem bilden, wenn die Säuremischung unverschlossen ist, die Gase aus ihr entweichen können.

Königswasser ist demnach ein Gemenge von Salz- und Salpetersäure, das nach Untersuchungen von Gay-Lussac, Müller u. A. wechselnde Mengen von freiem Chlor, Nitrosylchlorid und Nitroxylchlorid, den Chlorverbindungen der Radikale der salpetrigen Säure und Salpetersäure enthält, etwa nach Gleichung

$$2HNO_3 + 4HCl = 3H_2O + Cl_2 + NOCl + NO_2Cl.$$

Königswasser ist nach der Pharm. germanica jedesmal zum Gebrauch darzustellen. Kommen Gold, Platin, Antimon und andere Metalle damit zusammen, so nehmen sie das freie Chlor, auch das des Nitrosyl- und Nitroxylchlorids auf, lösen sich als Chloride, während Stickstoffdioxyd, zum Theil durch den Sauerstoff der zutretenden Luft aus Stickoxyd entstanden, entweicht. Verwendung findet Königswasser bei der Darstellung von Goldpräparaten, in der analytischen Chemie als Lösungsmittel, zur Trennung einiger Metalle von einander.

Mit Schwefel und Selen ist Stickstoff verbunden im Schwefelstickstoff, N_2S_2, und Selenstickstoff, N_2Se_2, die durch Einwirkung von trocknem Ammoniak auf die entsprechenden Chloride entstehen, pharmaceutisch nicht wichtig sind.

Phosphor. Phosphorus.

$\overset{\text{III. V.}}{\text{P}}$. 31.

Er ist ein drei- und fünfwerthiges Nichtmetall, macht wie das Arsen eine Ausnahme von der Regel, dass das Molekül eines Elementes aus 2 Atomen besteht; es besteht ein Molekül Phosphor aus 4 Atomen, das Atomgewicht des Phosphors ist 31, sein Molekulargewicht 4 × 31 = 124. In der Regel ist das Gasvolumgewicht eines Elementes, bezogen auf das Wasserstoffvolumgewicht = 1, sein Atomgewicht (S. 128). Wiegt 1 Vol. Wasserstoff bei 0° und 760 mm Druck 1 g, so wiegt ein gleich grosses Volumen Phosphordampf auf dieselben Verhältnisse berechnet 62 g; demnach müsste also das Atomgewicht des Phosphors 62 sein. Allein wenn man sein Atomgewicht aus der Atomwärme der Elemente und seiner specifischen Wärme ermittelt (S. 133), die Atomwärme 6·4 mit der specifischen Wärme des flüssigen Phosphors = 0·212 dividirt, so erhält man annähernd die Zahl 31. Wenn man mit Recht annimmt, dass wie im Ammoniak (NH_3) mit 3 Atomen Wasserstoff 1 Atom Stickstoff verbunden ist, auch in dem ihm chemisch sehr ähnlichen Phosphin (PH_3) mit 3 At. Wasserstoff 1 At. Phosphor verbunden sein wird, und in ihm mit 3 Gew.-Th. Wasser 31 Gew.-Th. Phosphor verbunden findet, so folgt, dass das Atomgewicht des Phosphors nicht 62, sondern 31 ist, dass 1 Vol. Phosphordampf 2 Atomen Phosphor entspricht und, da das Molekül = 2 Volume ist, das Molekül des Phosphors aus 4 Atomen besteht:

½ Vol. = 1 Atom. 1 Vol. = 2 Atome. 2 Vol. = 1 Molekül.
31. 62. 124.

In früheren Zeiten wurden mehrere Körper mit dem Namen Phosphor (φωσφόρος, Lichtträger) bezeichnet, die unangezündet im Dunkeln leuchteten. Da der jetzt so bezeichnete Körper diese Eigenschaft in hohem Grade besitzt, so wurde er bald nach seiner Entdeckung Phosphorus mirabilis oder igneus, im 18. Jahrhundert ausschliesslich Phosphor genannt. Ein hamburger Kaufmann Brand suchte den Stein der Weisen aus Harn zu gewinnen, erhitzte den bei dessen Verdunsten bleibenden Rückstand in passenden Gefässen bei Luftabschluss und erhielt dabei 1669 den Phosphor. Vergeblich bemühte sich bald darauf der kurfürstlich sächsische Kammerdiener und Chymikus Kunkel das Geheimniss der Phosphorbereitung von Brand zu erfahren, er erfuhr nur, dass er aus Harn dargestellt werde. Dennoch aber gelang es ihm selbst Phosphor darzustellen; er veröffentlichte dies in einer 1678 herausgegebenen Schrift „vom Phosphoro mirabile und dessen leuchtenden Wunderpilulen", hielt jedoch die Darstellung geheim. Unterdessen soll Brand sein Geheimniss an Krafft in Dresden verkauft haben, vielleicht hatte Kunkel von diesem die Bereitung des Phosphors erfahren; Krafft zeigte 1676 dem Kurfürsten von Brandenburg, 1677 dem König Karl II. von England in London ein Stück Phosphor vor, wo ihn Boyle sah, der, ohne über seine Bereitung belehrt worden zu sein, 1680 selbständig und in gleicher Weise wie Brand Phosphor aus Harn darstellte, indem er denselben eindampfte und den Rückstand mit Sand gemischt der Destillation unterwarf. Von Boyle hatte Hankwitz, ein in London lebender Deutscher, die Darstellung gelernt, er betrieb sie nach Boyle's und Brand's Tode mit Vortheil, trotzdem inzwischen Brand, Krafft und namentlich Kunkel ihr Geheimniss für billigen Preis Vielen verkauft hatten, die Darstellung der kostbaren Substanz bekannt war. Der hohe Preis des Phosphors, der 1730 für eine Unze 10½ bis 16 Ducaten betrug, wurde durch die sehr geringe Phosphorausbeute bedingt, welche der Harn gab; er sank erst, als Gahn 1769 in den Knochen dieselbe Säure entdeckte, welche beim Verbrennen des Phosphors hinterblieb, von der bereits 1743 Marggraf nachgewiesen hatte, dass sie mit brennbaren Stoffen gemengt und erhitzt wieder Phosphor liefere, und Scheele 1771 den Phosphor aus Knochen darstellen lehrte nach einem im Wesentlichen noch jetzt gebräuchlichen Verfahren. Noch schneller aber sank sein Preis, als er eine rasch zunehmende Verwendung zur Fabrikation von Zündwaaren fand, damit seine fabrikmässige Darstellung angebahnt und diese bald in grossem Maassstabe betrieben wurde.

Bis in die Mitte des vorigen Jahrhunderts galt Phosphor, der damals geltenden Phlogistontheorie gemäss, für eine Verbindung von Phlogiston mit der Säure, welche bei seiner Verbrennung unter Verlust des Phlogistons zurückblieb. Als aber 1772 bis 1774 Lavoisier am brennenden Phosphor seine neue Theorie der Verbrennung erläuterte und nachwies, dass Phosphor beim Verbrennen Nichts abgebe, sondern aus der Luft Sauerstoff aufnehme, dass die dabei zurückbleibende Säure mehr als der Phosphor selbst wiege, sie nicht ein Bestandtheil, sondern ein Verbrennungsproduct des Phosphors sei, da betrachtete er die Phosphorsäure als ein Oxyd des Phosphors, diesen selbst aber als ein Element.

Phosphor gehört nicht zu den seltenen Elementen, findet sich in den meisten auf der Erdoberfläche vorkommenden Körpern, nach Barral spurenweis selbst in der Luft und den atmosphärischen Niederschlägen. Allein wegen seiner Eigenschaft sich leicht an der Luft zu oxydiren kommt er nie frei vor, sondern meistens mit Sauerstoff verbunden in phosphorsauren Salzen oder Phosphaten, namentlich als Calciumphosphat. Dieses findet sich im Urgebirge krystallisirt als Apatit, $Ca_5(PO_4)_3Cl$, dessen Chlor meistens durch Fluor theilweis ersetzt ist, in vielen sedimentären Gesteinen stellenweis in grossen Lagern, faserig bis dicht, strahlig, auch erdig und mit Calciumcarbonat, Sand und Thon gemengt als Phosphorit, Staffelit; ferner im Sombrerit, einen durch Lösung von Guanosalzen theilweis in Calciumphosphat umgewandelten Korallenkalk, in fossilen Knochen, Koprolithen, den versteinerten Excrementen vorweltlicher Landthiere, im Guano, den verwesten Excrementen von Seevögeln. In geringer Menge ist Calciumphosphat wohl in fast jedem Boden, sicher in jedem fruchtbaren Ackerboden, selbst im Seesand, Meeresschlamm enthalten und bei seiner grossen Verbreitung, sowie seiner Löslichkeit in kohlensäure- und salzhaltigem Wasser ist es erklärlich, dass geringe Mengen desselben sich auch in Brunnen-, Quell-, Fluss- und Meerwasser finden.

Von anderen weniger verbreiteten Phosphormineralien sind noch zu nennen: Wawellit, $Al_3(PO_4)_4O_3$, $12\,H_2O$, Vivianit, $Fe_3(PO_4)_2$, $8\,H_2O$, Grünbleierz, $Pb_5(PO_4)_3Cl$, Raseneisenstein, ein braunes, mit Sand und organischen Stoffen gemengtes phosphorsäurehaltiges Eisenhydroxydul mit Manganoxyd, in dem schon 1789 Hassenfratz die Phosphorsäure erkannte.

Durch die beim Verwesen organischer Stoffe im Erdboden entstehenden Kohlensäure und Ammoniumsalze wird das Calciumphosphat in Wasser löslich, es wird von den Pflanzen gelöst aufgenommen. Schon in der Mitte des vorigen Jahrhunderts ist Phosphor in Pflanzen nachgewiesen, von Marggraf, Albinus, Lauth in Senfsamen, Kresse, Weizen, Gerste, von Meyer 1784 in den harzigen Theilen einiger Pflanzen, von Hassenfratz 1789 in Sumpfpflanzen; die Untersuchungen verschiedener Pflanzenaschen haben ergeben, dass hauptsächlich in solchen Pflanzentheilen Phosphate vorkommen, in denen eine Neubildung stattfindet und, wie in den Samen, Nahrungsstoffe für ein neues Individuum angehäuft liegen.

Aus den Pflanzen gelangt der Phosphor direct in pflanzenfressende, indirect in fleischfressende Thiere, es finden sich in ihren festen und weichen Körpertheilen, auch in ihren Secreten Phosphate, von denen Calciumphosphat überwiegt. In den Knochen sind durchschnittlich 25 bis 27 Proc. Phosphorsäure als Calcium- und Magnesiumphosphat neben organischen Stoffen, die bei längerem Kochen mit Wasser Leim geben, Calciumcarbonat, in Wasser löslichen Salzen und etwas Calciumfluorid. Die Menge dieser Bestandtheile ist nicht constant; in 100 Th. Knochen fanden:

	Berzelius.		v. Bibra.		Heintz.			Zalesky.	
			Menschenknochen,		Schenkelknochen,				
	Menschenknochen.	Ochsenknochen.	feste.	schwammige.	Frau.	Hammel.	Ochs.	Menschenknochen.	Ochsenknochen.
Organische Substanz	33·30	33·30	31·47	35·82	30·47	26·54	30·58	34·56	32·02
Calciumphosphat . .	53·04	57·35	58·23	42·82	60·13	62·70	58·30	54·89	58·52
Calciumcarbonat . .	11·30	3·85	8·35	19·37	6·36	7·00	7·07	4·99	4·99
Magnesiumphosphat	1·16	2·05	1·03	1·00	1·23	1·59	2·09	0·67	0·69
Lösliche Salze . . .	1·20	3·45	0·92	0·99	—	—	—	?	?
Calciumfluorid . . .	Im Calciumphosphat mit enthalten.				1·81	2·17	1·96	Im Calciumcarbonat enthalten.	

Die Zähne, namentlich der Zahnschmelz, sind noch reicher an Calciumphosphat, in geringerer Menge findet es sich dagegen in Nägeln, Klauen, mit Magnesiumphosphat in allen Knorpeln und Geweben, auch durch Milchsäure, kohlensaure Salze, oder nach seiner Vereinigung mit Albuminaten gelöst in Blut, Muskelsaft, Milch, im Harn der Fleischfresser neben Phosphorsäure und Natriumhydrophosphat, weniger im Harn der Pflanzenfresser. Sind auch die eigentlichen Albuminstoffe phosphorfrei, so sind doch die Bestandtheile des Ei's phosphorreich, namentlich das Eigelb, in dem Phosphor nicht nur als Phosphat, sondern auch in einer im Fett desselben enthaltenen organischen Verbindung, dem Lecithin, vorkommt, das gleichfalls im Nervenmark, Gehirn, Blut, in der Galle der Wirbelthiere auftritt und sich in wässriger Lösung, so wie durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien in phosphorfreies Neurin, Stearinsäure und Glycerinphosphorsäure umwandelt; deshalb wird letztere oft in den genannten Organen, namentlich im Gehirnfett gefunden.

Das Material zur Darstellung des Phosphors war früher der Harn, seit 1775 sind es die Knochen. Bei der nur fabrikmässig mit Vortheil zu betreibenden Phosphorgewinnung aus Knochen wird einem sauren Calciumsalz der Phosphorsäure, dem Calciumhydrophosphat durch Kohle in Glühhitze Sauerstoff entzogen; da nun aber die Knochen kein Calciumhydrophosphat, sondern Calciumphosphat enthalten, das durch Kohle nicht zersetzt wird, so muss dieses zunächst in Calciumhydrophosphat verwandelt werden. Dasselbe gilt auch für das in geringer Menge in den Knochen auftretende Magnesiumphosphat. Um die Processe verstehen zu können, welche bei der Phosphorfabrikation stattfinden, muss man Constitution und Zersetzung der Phosphorsäure in hoher Temperatur kennen.

Phosphorsäure, oder Orthophosphorsäure, ist eine dreibasische Säure, bildet drei Reihen von Salzen (M = ein einwerthiges Metallatom):

Phosphorsäure . . . $H_3PO_4 = (OH)_3PO$,
Hydrophosphat . . . $H_2MPO_4 = (OH)_2(OM)PO$,
„ . . . $HM_2PO_4 = OH(OM)_2PO$,
Phosphat . . . . . $M_3PO_4 = (OM)_3PO$.

Sie verliert beim Erhitzen Wasser und wird in zwei andere Säuren verwandelt; zuerst geben 2 Mol. Phosphorsäure 1 Mol. Wasser ab, es entsteht Pyrophosphorsäure, bei längerem Erhitzen aber giebt 1 Mol. Phosphorsäure 1 Mol. Wasser ab, es entsteht Metaphosphorsäure:

$$2H_3PO_4 = H_2O + H_4P_2O_7;$$
$$H_3PO_4 = H_2O + HPO_3.$$

Die Pyrophosphorsäure ist vierbasisch, bildet saure und neutrale Salze:

Pyrophosphorsäure . . . $H_4P_2O_7 = (OH)_4P_2O_3$,
Hydropyrophosphat . . . $M_2H_2P_2O_7 = (OH)_2(OM)_2P_2O_3$,
Pyrophosphat . . . . . . $M_4P_2O_7 = (OM)_4P_2O_3$;

die Metaphosphorsäure ist einbasisch, bildet nur neutrale Salze:

Metaphosphorsäure . . . . $HPO_3 = OHPO_2$,
Metaphosphat . . . . . . $MPO_3 = OMPO_2$.

Die zur Phosphorfabrikation dienenden Knochen werden nicht als solche verwendet, sondern vorher in Schachtöfen unter Luftzutritt erhitzt, weiss gebrannt, wobei ihre organische Substanz ganz verbrennt; oder sie werden erst mit überhitztem Wasserdampf in verschlossenen Gefässen längere Zeit behandelt, wodurch ihre organische Substanz grösstentheils in Leim umgewandelt wird, dieser sich löst, und dann hinterher geglüht. Stellenweis werden sie einer trocknen Destillation unterworfen, um dadurch aus ihren stickstoffhaltigen Bestandtheilen Ammoniak zu gewinnen, dann die Rückstände weiss gebrannt, oder es wird zuweilen Knochenkohle, allerdings unter Aufwand einer grossen Menge Brennmaterials, weissgebrannt, welche durch Glühen von Knochen bei Luftabschluss gewonnen bereits in Zuckerfabriken zur Entfärbung von Zuckersaft gedient hat. In allen Fällen bleiben die unorganischen Bestandtheile der Knochen zurück, sie bilden die Knochenasche, welche aus durchschnittlich

84 bis 87 Proc. Calciumphosphat,
6 „ 10 „ Calciumcarbonat,
1·5 „ 3 „ Magnesiumphosphat,
1 „ 2 „ Calciumfluorid

besteht. Bei ihrer Verwendung zur Phosphordarstellung kommen lediglich die Phosphate, also vor Allem Calciumphosphat, in Betracht. Wird die Knochenasche mit verdünnter Schwefelsäure übergossen längere Zeit erwärmt, so entstehen aus ihrem Calciumphosphat grösstentheils ungelöst bleibendes Calciumsulfat (Gyps) und gelöst werdendes Calciumhydrophosphat; wird darnach die filtrirte Lösung mit Kohle gemengt eingedampft und der Rückstand bei Luftabschluss geglüht, so geht das Calciumhydrophosphat unter Wasserverlust in Calciummetaphosphat über, dieses unter Kohlenoxydentwicklung in zurückbleibendes Calciumphosphat und verdampfenden Phosphor:

$\alpha.\quad Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + CaH_4(PO_4)_2$,
$\beta.\quad CaH_4(PO_4)_2 = 2H_2O + Ca(PO_3)_2$,
$\gamma.\quad 3Ca(PO_3)_2 + 10C = 10CO + Ca_3(PO_4)_2 + P_4$.

Die bei der Phosphorfabrikation auftretenden Erscheinungen lassen freilich auf verwickeltere Processe schliessen. Anstatt, wie nach den Gleichungen zu berechnen ist, $^2/_3$ des im Calciumphosphat enthaltenen Phosphors, = 13·3 Proc. zu erhalten, gewinnt man selbst in grossen Fabriken durchschnittlich nur 8 bis 11 Procent; ein Verlust findet statt, der nicht allein auf Rechnung entweichender Phosphordämpfe zu setzen ist, sondern auch dadurch herbeigeführt wird, dass das beim Entstehen von Calciummetaphosphat auftretende Wasser theilweis zur Bildung von Phosphorwasserstoffgas Veranlassung giebt, das mit Kohlenoxydgas und mit aus Wasser durch Kohle in Glühhitze abgeschiedenem Wasserstoffgas entweicht. Alle diese Zersetzungsprocesse entziehen sich atomistischer Berechnung. Das Calciummetaphosphat zersetzt sich auch wohl theilweis in Calciumpyrophosphat und Phosphor, wobei denn auch weniger Phosphor, als nach obiger Gleichung berechnet ist, gewonnen wird:

$$2\,Ca(PO_3)_2 + 5\,C = Ca_2P_2O_7 + 5\,CO + 2\,P.$$

Im Allgemeinen wird noch jetzt in der von Nicolas und Pelletier in den achtziger Jahren des vorigen Jahrhunderts angegebenen Weise Phosphor fabricirt; es sind nur die Operationen mit der Zeit vereinfacht, zum Theil passendere Apparate verwendet worden.

Nachdem die weissgebrannten Knochen in Walz- oder Stampfwerken zu Pulver von Linsengrösse verwandelt sind, wird dieses in hölzerne, innen mit Blei ausgelegten Kufen mit so viel siedendem Wasser übergossen, dass es nach dem Durchrühren ganz davon bedeckt ist. Dann wird auf je 1 Th. Knochenasche 1 Th. Pfannenschwefelsäure (1·71 spec. Gew.) langsam unter Umrühren zugesetzt, die Mischung öfter mit hölzernen Rührern umgerührt und damit schon nach 48 Stunden die Zersetzung des Calciumphosphats, die Bildung von Calciumhydrophosphat und Gyps herbeigeführt; oder es wird in die viel umgerührte Mischung durch Bleiröhren Wasserdampf geleitet, dadurch die Zersetzung in der Hälfte der Zeit erreicht. Die Flüssigkeit wird nunmehr von dem Gyps getrennt, dieser in besonderen Bottichen mit möglichst wenig Wasser ausgewaschen, die durch Absetzen geklärte Lösung des Calciumhydrophosphats in Bleipfannen bis auf 1·45 spec. Gew. verdampft. Nachdem sie nach Absetzen des ausgeschiedenen Gypses wieder geklärt ist, werden ihr 25 bis 27 Procent Holzkohlenpulver von Linsengrössse zugesetzt, und nun wird die

Mischung unter fortwährendem Rühren verdampft, bis der Rückstand zusammen zu ballen beginnt. Er wird dann durch ein kupfernes Sieb gerieben und schliesslich bei mässigem Feuer so weit getrocknet, dass er noch dampft, die Hand ohne anzukleben schwach befeuchtet, etwa noch 5·5 Procent Wasser enthält.

Diese „Masse" wird in bauchige oder cylindrische Retorten mit etwas geneigtem Hals von feuerfestem Thon vertheilt. Sie werden zu beiden Seiten eines mit zwei Feuern zu heizenden sogenannten Galeerenofens zu 7 bis 10 neben einander, auch in 2 bis 3 Reihen übereinander gelegt, der Hals jeder Retorte durch die Seitenwand des Ofens gesteckt, und hier ausserhalb des Feuerraumes mit einem Paar topf- oder haubenförmigen Vorlagen von gebranntem und glasirtem Thon verbunden, die innen zur Aufnahme des überdestillirenden Phosphors Wasser enthalten und aus einer Oeffnung die auftretenden Gase entweichen lassen. Es sind auch wohl die Hälse über einander liegender Retorten mit einer gemeinschaftlichen Vorlage verbunden. Da die beim Destilliren des Phosphors auftretenden Gase für die Arbeiter schädlich sind, so hat man die Vorlagen an jeder Seite des Ofens mit einer dachartigen Holzverschalung bedeckt, und führt die darunter sich sammelnden Gase durch Schornsteine fort.

Die Retorten werden erst mässig, schon nach wenigen Stunden aber zum Glühen erhitzt, Phosphor destillirt über, verdichtet sich, sammelt sich unter Wasser in den Vorlagen an, die ab und zu gekühlt werden müssen; die aus den Vorlagen tretenden Gase entzünden sich an der Luft von selbst, brennen mit weisser Flamme. Wenn nach 36 bis 48 Stunden diese Flamme verlischt ist die Destillation beendet. Langsam lässt man das Feuer erlöschen, öffnet nach dem Abkühlen des Ofens die Seitenmauer, schlägt den Hals von der Retorte, hebt diese aus dem Ofen, trennt den Hals von den Vorlagen, wirft ihn in Wasser, damit darin angesammelter Phosphor sich nicht entzünden und verbrennen kann, und sammelt nun den in den Vorlagen unter Wasser als feste, rothgelbe bis braune Masse angesammelten Phosphor, natürlich auch unter Wasser.

Der Rohphosphor bedarf einer Reinigung. Oft wird sie dadurch erreicht, dass man ihn unter warmem Wasser geschmolzen durch Leder, oder mittelst Wasserdampfs von 2 Atmosphären Druck durch eine poröse, mit einer Schicht Knochenkohle bedeckten Steinplatte presst; ebenso oft wird er in kupfernen Kesseln unter Wasser geschmolzen, mit $^1/_8$ seines Gewichts Sand gemengt, das Gemisch durch Zusatz von kaltem Wasser bei fortwährendem Rühren in eine bröcklige Masse verwandelt und diese aus gusseisernen Retorten über Holzkohlenfeuer mit vorgestelltem gefüllten Wasserkübel destillirt. Der überdestillirende Phosphor sammelt sich im vorgelegten Wasser, ist anfangs kaum gelb, wird erst später gelb, endlich roth; ersterer wird von letzteren gesondert aufgesammelt.

Der so in unregelmässigen Stücken gewonnene reine Phosphor wird wenigstens theilweis in Stangen geformt, oder gekörnt. Man formt ihn in Stangen, indem man ihn unter heissem Wasser schmilzt, mit dem Munde in eine schwach conisch zugehende Glasröhre aufsaugt, diese darauf mit dem Finger verschlossen in kaltes Wasser eintaucht und die darnach erstarrte Phosphorstange hinausschiebt; oder man bedient sich dazu eines von Seubert 1844 angegebenen Apparates. Dieser besteht aus einem kupfernen Kessel, in dem unter Wasser Phosphor geschmolzen werden kann; von seinem Boden geht ein horizontal liegender kupferner Canal in den oberen Theil eines Holzfasses, der Canal ist mit Hahn zu verschliessen, noch über den Hahn hinaus mit heissem Wasser umgeben, vor seiner Mündung liegt eine Glasröhre oder kupferne Röhre auf horizontaler Brücke, im Holzfass mit kaltem Wasser umgeben. Wird der im Kessel geschmolzene Phosphor durch den geöffneten Canal in die davor liegende abgekühlte Röhre gelassen, so erstarrt er darin bald; die erstarrte Phosphorstange wird herausgezogen, mit einer Scheere in Stücke geschnitten, und da beim Herausziehen der Phosphorstange gleich wieder flüssiger Phosphor in die Röhre nachfliesst, so bleibt die Operation im Gange, bis aller Phosphor geformt ist.

Im Seubert'schen Apparat ist der Phosphor auch zu körnen. Lässt man den darin geschmolzenen Phosphor aus dem kupfernen Canal tropfenweis in kaltes Wasser fliessen, das nur oben mit einer 6 bis 8 cm hohen Schicht heissen Wassers bedeckt ist, so wird jeder Tropfen unten im kalten Wasser zu einem Korn erstarren.

In Stangen geformter Phosphor wird in Weissblechbüchsen von 2,5 bis 3 Kg Inhalt mit Wasser übergossen in den Handel gebracht.

Es sind mehrere Vorschläge gemacht worden zur Vereinfachung der Phosphorfabrikation, namentlich ohne vorhergehende Bildung von Calciumhydrophosphat aus Knochenasche Phosphor darzustellen, die bisher in der Grossindustrie wenig beachtet worden sind. Von diesen sind die folgenden aber hervorzuheben:

Wöhler empfahl, schwarz gebrannte Knochen mit der Hälfte ihres Gewichts feinen Quarzsand und etwas Kohle gemengt in feuerfesten Thoncylindern bei sehr hoher Temperatur zu glühen, wobei sich Calciumsilicat bildet und frei werdende Phosphorsäure, durch Kohle zersetzt, unter Kohlenoxydentwicklung Phosphor liefert:

$$2\,Ca_3(PO_4)_2 + 10\,C + 6\,SiO_2 = 6\,CaSiO_3 + 10\,CO + P_4.$$

Aubertin und Boblique nahmen statt Knochenkohle ein Gemenge von Knochenasche oder Apatit mit $^1/_4$ Th. Kohle und erhitzten es mit 2 Th. Sand gemengt bis zur Weissgluth. Allein für fabrikmässige Phosphorgewinnung ist dieses Verfahren nicht geeignet, weil die Zersetzung der Knochenasche nur in sehr hoher Temperatur, und auch dann nicht vollständig erfolgt, die Ausführung demnach zu kostspielig ist.

Cari-Motrand schlug vor, ein inniges Gemenge von gleichen Theilen Knochenasche und Holzkohlenpulver in einem Porcellanrohre zum Rothglühen zu erhitzen und trocknes Wasserstoffchloridgas darüber zu leiten; die sich bildenden Phosphordämpfe werden mit gleichzeitig entstehendem Wasserdampf, Kohlenoxyd und überschüssigem Wasserstoffchlorid fortgeführt und verdichten sich in einer Vorlage, während Calciumchlorid im Porcellanrohr bleibt:

$$2\,Ca_3(PO_4)_2 + 10\,C + 12\,HCl = 6\,Ca\,Cl_2 + 6\,H_2O + 10\,CO + P_4.$$

Auch nach diesem Verfahren ist bisher Phosphor fabrikmässig nicht dargestellt worden. Ueberhaupt werden nur dann Vorschläge für Aenderung der Phosphorfabrikationsmethode Beachtung finden, wenn zugleich ein anderes Material als Knochen für die Phosphorbereitung empfohlen wird, namentlich statt der theuern Knochen der billigere Phosphorit Verwendung finden kann.

Phosphor erscheint gewöhnlich in fast farblosen, schwach gelblichen, durchscheinenden, wachsglänzenden, runden Stangen, die bei niederer Temperatur spröde, über 15° biegsam und wie Wachs zu schneiden sind; dennoch hat er krystallinische Structur, was deutlich zu erkennen ist, wenn er einige Zeit in verdünnter Salpetersäure gelegen hat und von dieser unregelmässig angegriffen worden ist. Er ist geschmacklos, besitzt bei 10° = 1·83 spec. Gewicht, leitet die Elektricität nicht, ist in Wasser spurenweis, in Weingeist nicht löslich, schwer löslich in Aether, flüchtigen und fetten Oelen, nach Vulpius ziemlich löslich in Essigsäure (nicht in Ameisensäure), leicht löslich in Phosphorsulfid, Schwefelchlorid, Benzol, Terpentinöl, Chloroform, besonders leicht löslich in Kohlenstoffsulfid; er scheidet sich aus diesen Lösungen beim Verdunsten der Lösungsmittel in farblosen, durchsichtigen, diamantglänzenden, stark lichtbrechenden Octaëdern und Rhombendodecaëdern aus. Phosphorkrystalle scheiden sich auch innen an der Wandung einer luftleer gemachten Glasröhre aus, in der man ein Stückchen Phosphor 4 bis 6 Wochen lang im Dunkeln aufbewahrt (Douglas, Hermann und Maskelyne), oder bei mehrtägigem Erhitzen des Phosphors in einer mit einem indifferenten Gase, wie z. B. Kohlendioxyd, gefüllten Glasröhre auf etwa 40° (Mitscherlich, Blondlot).

In Berührung mit Luft, namentlich warmer, feuchter Luft und beim Reiben leuchtet der Phosphor im Dunkeln und stösst dabei nach Knoblauch riechende Dämpfe aus. Das Leuchten erklärten Berzelius, Marchand als Folge seiner Verdampfung, Fischer und von Schrötter als Folge seiner Sauerstoffaufnahme aus der Luft; sie sahen ihn nur bei Gegenwart von Sauerstoff leuchten und beachteten dabei die Bildung von phosphoriger Säure. Diese Erscheinung wird jedoch nach Joubert von Temperatur, Druck und gleichzeitig vorhandenen indifferenten Gase beeinflusst. Das Leuchten des Phosphors hört in reinem Sauerstoffgase bei 14° ganz auf, er wird dann gar nicht oxydirt, wird nur in mittelst Luftpumpe, oder durch Beimengung indifferenter Gase verdünntem Sauerstoffgase oxydirt und leuchten, und zwar bei um so niederer Temperatur, je grösser die Verdünnung ist. Die Erscheinung, dass gewisse Gase und Dämpfe, wie Wasserstoffsulfid, Schwefeldioxyd, Weingeist- und Aetherdampf das Leuchten des Phosphors verhindern, erklärt sich daraus, dass Phosphor, ehe er sich mit dem Sauerstoff verbindet, diesen ozonisirt, und dieses Ozon auf jene Gase und Dämpfe eher, als auf Phosphor selbst einwirkt.

Die Sauerstoffaufnahme des Phosphors ist von Wärmeentwicklung begleitet; steigt dabei die Temperatur auf etwa 60°, so entzündet er sich von selbst und verbrennt mit stark leuchtender, sehr heisser Flamme zu weissem flockigen Phosphorpentoxyd. Natürlich entzündet er sich gleich beim Berühren mit einem erwärmten Gegenstand, selbst die bei seinem Zerschneiden durch Reibung erzeugte Wärme kann zu seiner Entzündung hinreichen; daher ist er stets unter Wasser zu zerschneiden. Die durch brennenden Phosphor erzeugten Wunden sind meistens sehr tiefe, heilen langsam.

Wegen seiner leicht erfolgenden Entzündung an der Luft muss Phosphor stets unter Wasser aufbewahrt werden. Liegt er nur halb mit Wasser bedeckt in einem mit Luft erfüllten Ballon, so veranlasst er die Bildung von Ozon (S. 287), jedoch nur, wenn die Temperatur nicht unter 12° sinkt. Das Ozon ist am Geruch leicht zu erkennen, es oxydirt den Phosphor, aber auch das in der Luft vorkommende Ammoniak, und das dabei entstehende Ammoniumnitrit ist es, welches weisse Nebel um den Phosphor herum bildet. Ist dagegen der Phosphor ganz mit Wasser bedeckt, so überzieht er sich nach einiger Zeit mit einer undurchsichtigen, weissen Schicht, die beim Berühren leicht abspringt: Pelouze hielt sie für Phosphorhydrat, Rose und von Schrötter für einen modificirten Phosphor, Baudrimont aber erkannte sie für gewöhnlichen Phosphor, der im Licht durch den oxydirenden Einfluss der im Wasser enthaltenen Luft ungleichmässig oxydirt, angegriffen worden ist.

Unter Wasser ist Phosphor auch zu schmelzen. Er schmilzt bei 44·4° zu einem blassgelben, lichtbrechenden Liquidum von 1·749 spec. Gew., dehnt sich dabei aus und erstarret wieder beim Erkalten unter Zusammenziehen. Schüttelt man ihn geschmolzen mit dem Wasser bis zum Erkalten, so wird er fein vertheilt erhalten, kocht man ihn mit dem Wasser, so verflüchtigt er sich mit den Wasserdämpfen, obgleich sein Siedepunkt viel höher als der des Wassers liegt (s. Nachweisung des Phosphors).

Wird Phosphor in einer sauerstofffreien Atmosphäre über seinen Schmelzpunkt, oder gleichzeitig unter starkem Druck erhitzt, so bilden sich aus ihm zwei allotropische Modificationen (S. 359). Zunächst wird er bei 240 bis 250° in rothen amorphen Phosphor verwandelt, der bei 270° wieder in gewöhnlichen Phosphor übergeht und bei 278·3° bei 762 mm Druck dampfförmig wird; der farblose Phosphordampf hat 4·25 spec. Gewicht, woraus sich das Molekulargewicht des Phosphors zu 124 berechnet (S. 129). In denselben allotropen Zustand wird Phosphor im Licht, namentlich im violetten Licht übergeführt, auch durch Elektricität, durch Inductionsströme, wenn auch langsamer als durch Hitze. Wird aber gewöhnlicher oder amorpher rother Phosphor in luftleerem Glasrohr auf 530° erhitzt, und der überhitzte Dampf im oberen, auf 447° abgekühlten Theil des Rohrs verdichtet, so entsteht eine zweite allotrope Modification, krystallisirter rother Phosphor.

Rother amorpher Phosphor hat namentlich in der Zündwaarenfabrikation Verwendung gefunden, wird fabrikmässig dargestellt. Dass Phosphor sich im Licht, sowohl an der Luft wie im luftleeren Raum, auch in vielen Gasen, roth färbe, hat E. Kopp 1844 beobachtet, dass diese Färbung aber weit schneller durch Hitze herbeigeführt werde, erkannte 1848 von Schrötter in Wien. Er ist der Entdecker des rothen Phorphors; er hielt den unter beiden Verhältnissen erzeugten rothen Phosphor für eine allotropische Modification des gewöhnlichen. Nach seinen Angaben wurde er zuerst 1851 von Arthur Allright in Oldbury bei Birmingham fabrikmässig dargestellt und noch jetzt von ihm und Coignet père et fils in Lyon hauptsächlich für Europa fabricirt.

Ein im Sandbade stehender eiserner Kessel enthält einen Einsatz von Porcellan, zwischen dessen Wandung und der Innenwand des Kessels sich eine Metalllegirung von gleichen Theilen Blei und Zinn befindet. In den inneren, im Metallbade stehenden Porcellankessel wird Phosphor in grossen, trocknen Stücken eingetragen, der Kessel sammt Einsatz mit einem eisernen Deckel dicht verschlossen, in dem das eine Ende eines bogenförmigen, kupfernen Rohres steckt. Dieses Rohr taucht mit seinem anderen offenen Ende in Wasser oder Quecksilber und ist mit einem Hahn versehen, um den Luftaustritt oder Lufteintritt aus und in den Kessel während seines Erhitzens oder Abkühlens reguliren zu können. Das Sandbad wird bei geöffnetem Hahn des Deckelrohrs geheizt, die Hitze langsam auf 260° gesteigert, was an dem im Metallbade steckenden Thermometer zu ersehen ist, und recht genau bei dieser Temperatur erhalten. Nach einer erfahrungsmässig für die Umwandlung des Phosphors genügenden Zeit wird der Hahn des Deckelrohrs geschlossen, der Kessel erkalten gelassen, der rothe Phosphor herausgenommen und unter Wasser zerrieben. Er bedarf noch einer Reinigung von etwas gewöhnlichem Phosphor. Dazu benutzt man die Eigenschaft des letzteren, specifisch leichter als rother Phosphor zu sein und sich in Kohlenstoffsulfid zu lösen, in dem rother Phosphor nicht löslich ist. Man bringt den zerriebenen rothen Phosphor in eine wässrige Calciumchloridlösung von 1·95 spec. Gew., in der er sich nicht löst, auf deren Oberfläche sich aber der gewöhnliche Phosphor ansammelt und von der er abgeschöpft werden kann, während der rothe zu Boden sinkt; dieser wird gesammelt, mit Wasser abgespült und an der Luft getrocknet. Oder man digerirt den zerriebenen rothen Phosphor mit Kohlenstoffsulfid, das nur den gewöhnlichen Phosphor löst, filtrirt die Lösung ab, wäscht den Rückstand noch mit Kohlenstoffsulfid vollständig aus und trocknet ihn an der Luft.

Rother amorpher Phosphor ist ein glanzloses, dunkelkarmoisinrothes Pulver, geruch- und geschmacklos, besitzt 2·1 spec. Gewicht, ist in allen Lösungsmitteln des gewöhnlichen Phosphors unlöslich, an der Luft unveränderlich, leuchtet im Dunkeln nicht, entzündet sich selbst beim Reiben und Stossen nicht, entzündet sich erst bei 240°, nur in directem Sonnenlicht früher, ist daher in Blechbüchsen verpackt ganz gefahrlos zu versenden und aufzubewahren.

Rother krystallisirter Phosphor ist von **Hittorf** 1865 entdeckt; er erhielt ihn, als er eine Glasröhre zu $^1/_4$ mit gewöhnlichem Phosphor, zu $^3/_4$ mit Blei füllte, die Luft daraus entfernte und sie zugeschmolzen 8 bis 10 Stunden mittelst 5 **Bunsen**'scher Gasbrenner erhitzte. Nach dem Erkalten waren auf der Oberfläche des Bleis dünne, stark metallglänzende, schwarze, oft gelblichroth durchscheinende, mehrere Linien lange Phosphorkrystalle, auch enthielt das Blei kleine schwarzviolette Rhomboëder, die beim Lösen des Bleis in Salpetersäure von 1·1 spec. Gewicht hinterblieben. Das spec. Gewicht dieser Krystalle ist 2·34, sie leiten die Elektricität schwach.

Hittorf bezeichnete die drei allotropischen Modificationen des Phosphors als

α. gewöhnlichen farblosen, oder nichtmetallischen Phosphor,
β. rothen amorphen, oder metallischen amorphen Phosphor,
γ. rothen krystallisirten, oder metallischen krystallisirten Phosphor.

Auf den thierischen Organismus wirkt der gewöhnliche Phosphor giftig, der rothe amorphe nicht, sofern er, was freilich selten vorkommt, von gewöhnlichem ganz frei ist. Eine Phosphorvergiftung macht sich bemerkbar durch Magenschmerzen, Erbrechen von nach Knoblauch riechenden Massen, Fieber, gelbe Hautfärbung, Krämpfe, Störung der Sinnesthätigkeit, endlich erfolgt der Tod. Auch Phosphordämpfe wirken eingeathmet giftig, verursachen allerdings weniger in Phosphorfabriken, als in Zündholzfabriken die sogenannte Phosphornekrose, welche mit Auflockerung der Kieferknochen beginnt, mit ihrer gänzlichen Zerstörung endigt, der namentlich schlecht genährte, scrophulöse Individuen unterliegen. Phosphor beeinflusst den Stoffwechsel stark, veranlasst Blutung der Schleimhäute des Magens und der Eingeweide, fettige Degeneration der Leber, der Nieren und des Herzens; nach Phosphorvergiftung sind im Harn Gallenfarbstoffe, Eiweiss, Milchsäure, er riecht nach 24stündigem Stehen lauchartig und entwickelt dann mit Zink und Schwefelsäure zusammengebracht Phosphorwasserstoff. Nach Dybkowsky soll Phosphor auch im Organismus Wasser zersetzen, phosphorige Säure und Phosphorwasserstoff bilden, dieser letztere sich auf Kosten des Sauerstoffs im Blut oxydiren und durch diese Desoxydation des Blutes der Tod herbeigeführt werden. Gegenmittel bei Phosphorvergiftungen ist mit Milch angeriebener Kalk, oder Magnesia zusammen mit grossen Gaben schleimiger, einhüllender Abkochungen, oder Duflos' Gemisch von 1 Th. Magnesia und 8 Th. Chlorwasser, oder auch Terpentinöl, dessen Wirkung nach Köhler und Schimpf darauf beruhet, dass Phosphor sich mit ihm zu einer unschädlichen, wallrathähnlichen terpentinphosphorigen Säure verbindet.

In der Pharmacie findet der gewöhnliche Phosphor Verwendung zur Darstellung von Phosphorsäure, von Phosphorlatwerge und Phosphorpillen zur Vergiftung von Ratten und Mäusen, zur Bereitung von einem in der Pharm. germ. aufgenommenen

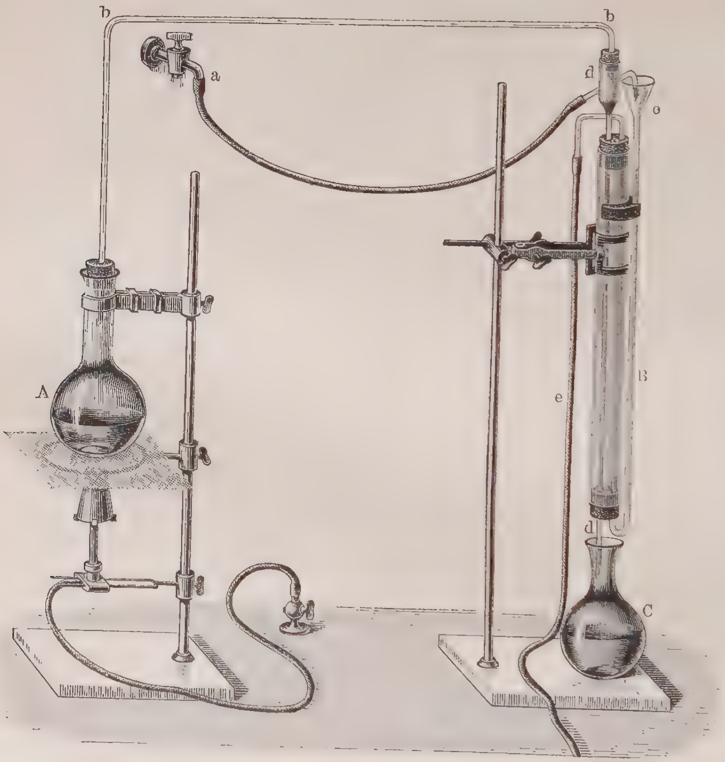
Phosphorhaltigen Oel, Oleum phosphoratum. 1 Th. trockner Phosphor wird mit 80 Th. Mandelöl in ein Glas gebracht, dieses in heisses Wasser gestellt, durch stetes Schütteln der geschmolzene Phosphor gelöst, und nach halbstündigem Abkühlen der Lösung diese klar vom etwa wieder ausgeschiedenen Phosphor abgegossen. Es ist nur eine mechanische Lösung des Phosphors im Oel; sie soll jedesmal zum Gebrauch erst dargestellt werden, klar sein, an der Luft rauchen, nach Phosphor riechen.

Die bei weitem grösseste Menge des jährlich producirten gewöhnlichen und rothen amorphen Phosphors wird zur Fabrikation von Zündwaaren verbraucht, jährlich in Europa 1 Million Kg, dann zur Darstellung von Aethyl- und Methyljodür für die Fabrikation gewisser Anilinfarben, zur Darstellung von Phosphorbronze, die zu den in der österreichischen Artillerie gebräuchlichen **Uchatius-Geschützen** verwendet wird.

Zu prüfen ist Phosphor zunächst auf seine physikalischen Eigenschaften, dann auf Verunreinigungen, die hauptsächlich aus der zu seiner Darstellung verwendeten Schwefelsäure hineingekommen sein können; auf Schwefel: Schon bei geringem Schwefelgehalt ist der Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur nicht biegsam, und seine Lösung in Salpetersäure, welche Phosphor- und Schwefelsäure enthalten wird, giebt mit Wasser verdünnt mit Bariumchlorid einen weissen Niederschlag von in Säuren unlöslichem Bariumsulfat. Auf Arsen (Naunheim fand in einem Phosphor 0·36 Proc.): Die Lösung eines arsenhaltigen Phosphors in Salpetersäure enthält neben Phosphorsäure auch Arsensäure, sie wird daher mit Ammoniak annähernd neutralisirt und mit Salzsäure wieder angesäuert mit Wasserstoffsulfidgas gesättigt nach längerem Stehen an einem 60 bis 80°. warmen Orte neben Schwefel gelbes Arsentrisulfid ausscheiden, das in Ammoniumcarbonat löslich ist. Auf Eisen: Seine Anwesenheit verräth die rothe Färbung einer Lösung des Phosphors in Salpetersäure auf Zusatz von Kaliumsulfocyanid.

Die Erkennung des gewöhnlichen Phosphors wird durch seine Eigenschaft, im Dunkeln zu leuchten, sehr erleichtert. Ist jedoch wenig Phosphor mit grossen Mengen anderer Substanzen gemengt, z. B. bei versuchten oder ausgeführten Phosphorvergiftungen in Speisen, Mageninhalt, Erbrochenem u. dergl., so kann sein Leuchten selbst beim Durchrühren der Stoffe verhindert sein. Man muss ihn dann anderweitig aufzufinden suchen. Zunächst prüft man, ob die Substanzen nach Phosphorwasserstoff oder Ozon riechen, was freier Phosphor veranlassen würde. Ferner hängt man über die Substanzen einen mit Silbernitratlösung, und einen mit alkalischer Bleilösung getränkten Papierstreifen auf, und sieht nach 12 Stunden nach, ob sie verändert sind. Gewöhnlicher Phosphor würde verdampfen und schwarzes Phosphorsilber erzeugen, in Folge dessen den Silberpapierstreifen schwarz färben, vorausgesetzt, dass es Wasserstoffsulfid durch gebildetes Silbersulfid nicht gethan hat, das sicher aber auch den Bleipapierstreifen durch Bleisulfid geschwärzt haben würde. Sind daher beide Papierstreifen geschwärzt, so ist die Gegenwart von Phosphor nicht bewiesen, sondern nur, wenn der Silberpapierstreifen allein geschwärzt ist. In letzterem Falle sucht man durch Schlämmen der Substanzen mit Wasser etwa vorhandene Phosphorstückchen in der Spitze eines Trichters anzusammeln, und gelingt es, so löst man sie in Salpetersäure, und weist in der Lösung die gebildete Phosphorsäure nach (s. unten). Am sichersten ist es, die auf Phosphor zu untersuchenden Substanzen nach Mitscherlich's Verfahren zu prüfen, welches darauf beruht, dass Phosphor mit Wasserdämpfen zusammen verdampft, den Dampf also im Dunkeln leuchtend macht.

Fig. 128.



Die dünnflüssige, sonst mit Wasser zum dünnen Brei anzureibende Substanz wird mit wenig verdünnter Schwefelsäure angesäuert in einem Kolben *A*, Fig 128 erhitzt. Die dabei auftretenden Dämpfe werden mittelst des Glasrohrs *bb* durch ein vertical stehendes gläsernes Kühlrohr *dd* geleitet, das in einem gläsernen Liebig'schen Kühlapparat *B* steckt. Dieser Kühlapparat wird durch ein Stativ in senkrechter Lage gehalten. Aus dem Wasserhahne *a* lässt man durch die Trichterröhre *c* kaltes Wasser in den Kühlapparat fliessen, während oben warmes Wasser durch ein Rohr und den Schlauch *e* abläuft. Unter dem Kühlrohr steht die Flasche *C*; sie dient zur Aufnahme des Destillats.

Ist gewöhnlicher Phosphor zugegen, so geht beim Erhitzen des Kolbens *A* bis zum Sieden seines Inhaltes mit Wasserdampf auch Phosphordampf in das Kühlrohr *dd* über und man sieht da, wo die Dämpfe in den abgekühlten Raum dieses Rohrs eintreten im Dunkeln einen leuchtenden Ring, der sich auf und ab bewegt, längere Zeit sichtbar ist, selbst wenn der Phosphorgehalt der Substanzen nur $^1/_{100000}$ Theil beträgt. Oft lassen sich in dem in der Flasche *C* angesammelten Destillat Phosphorkügelchen erkennen und phosphorige Säure nachweisen. Zur Bestimmung des überdestillirten Phosphors wird das Destillat, event. sammt Phosphorkügelchen, mit nicht zu wenig gutem Chlorwasser gemischt, nach 12 Stunden die Mischung im Wasserbade auf ein kleines Volumen verdampft und in ihr die nunmehr entstandene Phosphorsäure bestimmt (s. Phosphorsäurebestimmung); 100 Th. Magnesiumpyrophosphat = 27·92 Th. Phosphor.

Bei Anwendung dieses Verfahrens ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass in phosphorhaltigen Substanzen vorkommender Weingeist oder Aether das Leuchten der Dämpfe verzögert, Terpentinöl und andere flüchtige Oele es oft ganz verhindern, dass auch mit Schwefel gemengter gewöhnlicher Phosphor, wie er an Zündhölzern vorkommt, leuchtenden Dampf giebt, aber amorpher rother Phosphor nicht. Doch auch bei sehr lange fortgesetztem Destilliren wird man nicht allen Phosphor erhalten; nach Schifferdecker kann man auf jedes Milligramm Phosphor im Destillat etwa 1·5 bis 2 Milligramm Phosphor in der untersuchten Substanz rechnen.

Nach einem Verfahren von Lipowitz bringt man die auf Phosphor zu prüfenden Substanzen breiförmig mit wenig Schwefelsäure angesäuert in einen langhalsigen Glaskolben, wirft einige arsenfreie Schwefelstückchen hinzu, erwärmt auf 40 bis 50°, leitet während dessen einen langsamen Strom Kohlendioxydgas hinzu und führt die Schwefelstückchen mittelst eines Glasstabes mehrere Male durch die breiige Mischung. Nach einer halben Stunde haben sie den Phosphor an ihrer Oberfläche aufgenommen. Sie werden herausgenommen, mit kaltem Wasser abgespült und gleich nach Mitscherlich's Methode in dem vorhin beschriebenen Apparat auf Phosphor weiter geprüft; oder sie werden mit reiner concentrirter Salpetersäure gekocht, aus der neben Schwefelsäure auch sämmtlichen Phosphor als Phosphorsäure enthaltenden Lösung wird letztere quantitativ bestimmt, darnach die Menge des Phosphors berechnet. Schwefelhaltige Zündholzköpfchen geben nur einen Theil ihres Phosphors an die Schwefelstückchen ab, und rother amorpher Phosphor verbindet sich mit ihnen gar nicht.

Sicher wird Phosphor auch nach einem von Dussard und Blondlot angegebenen Verfahren nachgewiesen, welches sich darauf gründet, dass beim Zusammentreffen von selbst wenig Phosphor, auch phosphoriger Säure und Phosphorsilber mit Wasserstoff in Entstehungsmomente Phosphorwasserstoffgas entsteht, in Folge dessen in der Flamme des entzündeten Wasserstoffgases ein prächtig grüner Kegel auftritt, auch die ganze Flamme smaragdgrün erscheint, sobald ein Porcellanschälchen hineingehalten wird. Ueber die Ausführung dieses Verfahrens siehe: Otto, Ausmittelung der Gifte, V. Aufl. S. 18.

Verbindungen des Phosphors. Es sind Verbindungen des Phosphors mit den meisten Nichtmetallen, mit vielen Metallen bekannt, aber sie entstehen nicht immer durch directe Vereinigung der Elemente. Mit Chlor, Jod, Brom vereinigt sich Phosphor leicht, mit ersterem sogar unter Feuererscheinung zu je 2 verschiedenen Verbindungen, mit Sauerstoff geht er direct, bei gelindem Erwärmen sogar unter Entzündung, 2 verschiedene Verbindungen ein, welche Säureanhydride sind und mit Wasser Säuren, mit Metallhydroxyden Salze bilden; mit Schwefel vereinigt er sich zum Theil schon unter warmem Wasser, oder beim Erhitzen unter bedeutender Wärmeentwicklung. Dagegen ist Phosphor mit Wasserstoff nicht direct zu vereinigen, eine Verbindung beider Elemente entsteht aber beim Zusammentreffen von Phosphordampf mit Wasserdampf bei 250°, bei der Zersetzung gewisser Phosphormetalle mit Wasser oder Säuren.

Eine directe Vereinigung des Phosphors mit Metallen erfolgt meistens, wenn letztere, besonders in fein vertheiltem Zustande, in Phosphordampf, der durch einen Wasserstoff- oder

Stickstoffstrom zugeführt wird, erhitzt werden, sie findet in gewissen Fällen durch Zusammenschmelzen von Phosphor und Metall (Natrium und Kalium) unter bei 120° siedendem Steinöl, durch Aufwerfen von Phosphorstückchen auf glühendes Metallpulver oder geschmolzenes Metall statt, indirect aber bilden sich Phosphormetalle in vielen Fällen, z. B. durch Einwirkung von Phosphor auf erhitztes Metalloxyd und mässiges Glühen des Gemenges, von Phosphordampf auf Metallchloride, von Wasserstoff auf erhitztes Metallphosphat, von Phosphorwasserstoff auf erhitzte Metallchloride, Metalloxyde, oder Metallphosphate.

Mit Wasserstoff. Es existiren drei Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff, von denen eine gasförmige zuweilen bei der Nachweisung des Phosphors auftritt:

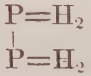
P_4H_2 Fester Phosphorwasserstoff,
P_2H_4 Flüssiger Phosphorwasserstoff,
PH_3 Phosphorwasserstoffgas.

Der erste entsteht aus dem zweiten, dieser neben dem dritten, dem

Phosphorwasserstoffgas, Wasserstoffphosphidgas, Phosphin, PH_3. Es ist 1783 von Gengember entdeckt, bildet sich beim Verwesen organischer phosphorhaltiger Stoffe, beim Erhitzen von Phosphor mit Kalkmilch oder Kalilauge neben Kaliumhypophosphit ($P_4 + 3\,KOH + 3\,H_2O = 3\,KH_2PO_2 + PH_3$), beim Einwirken von Salzsäure auf Phosphorcalcium, beim Zusammentreffen von Phosphor, Phosphormetall und phosphoriger Säure mit Wasserstoff im Entstehungsmomente (Dussard), beim Zersetzen von Wasser durch Phosphor bei 250°, nach Dybkowsky langsam schon bei 40°. Das mittelst Kalkmilch und Kalilauge gewonnene Gas entzündet sich von selbst an der Luft, weil es eine kleine Menge Dampf des flüssigen Phosphorwasserstoffs beigemischt enthält (Thénard); wird es aber dem Lichte, oder grosser Kälte ausgesetzt, oder lässt man es mit Kohle, Kalium und anderen porösen Körpern in Berührung, so wird seine flüssige Beimischung zerstört und es wird sich nicht mehr von selbst an der Luft entzünden. Gleich von vornherein frei von dem die Selbstentzündung veranlassenden Phosphorwasserstoff gewinnt man das Gas, wenn Phosphor statt mit wässriger, mit weingeistiger Kaliumhydroxydlösung behandelt, oder phosphorige Säure erhitzt wird ($4\,H_3PO_3 = 3\,H_3PO_4 + PH_3$); besonders rein wird es durch Zersetzen von Phosphoniumjodid mit concentrirter Kalilauge erhalten ($PH_4J + KOH = PH_3 + H_2O + KJ$) (Rammelsberg).

Das farblose Phosphorwasserstoffgas riecht wie faule Fische, knoblauchähnlich, hat 1·18 spec. Gew., wirkt sehr giftig auf den Organismus (S. 496), entzündet sich nicht von selbst an der Luft, verbrennt aber beim Entzünden mit leuchtender Flamme unter Bildung von Phosphorsäure. Es entzündet sich, wenn es mit einem Tropfen rauchender Salpetersäure zusammenkommt, wird beim Hindurchleiten durch rauchende Salpetersäure an der Luft selbstentzündlich, durch den elektrischen Funken in seine Elemente zersetzt.

Es ist in Wasser wenig löslich, ertheilt ihm seinen unangenehmen Geruch, lässt sich mit Sauerstoff unverändert mischen, explodirt im Chlorgas unter Entwicklung eines glänzenden, hellgrünen Lichtes. Es besitzt schwach basische Eigenschaften, verbindet sich mit einigen Säuren und Metallchloriden wie das Ammoniak, ist demnach wie dieses aufzufassen, nur dass Phosphor für Stickstoff steht. Mit Wasserstoffjodid bildet es Phosphoniumjodid, PH_4J, grosse wasserhelle, glänzende, quadratische Säulen, die bei gewöhnlicher Temperatur schon sublimiren, bei 80° schmelzen, ebenso mit Wasserstoffbromid Phosphoniumbromid, PH_4Br, farblose Würfel, welche bei 30° verdampfen. In Berührung mit Schwefel bildet es im Lichte langsam rothgelbes Phosphorsulfid neben Wasserstoffsulfid (Jones).

Flüssiger Phosphorwasserstoff, P_2H_4,  $\begin{matrix} P=H_2 \\ | \\ P=H_2 \end{matrix}$, ist in reichlicher Menge dampfförmig in dem Phosphorwasserstoffgase, welches durch Zersetzung des Phosphorcalciums mit Wasser entsteht ($2\,CaP + 4\,H_2O = 2\,Ca(OH)_2 + P_2H_4$), bedingt dessen Selbstentzündung an der Luft. Wird dieses Gas durch stark abgekühlte Röhren geleitet, so verdichtet sich in ihnen der flüssige Phosphorwasserstoff. Er ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die sich an der Luft sofort entzündet und mit heller Flamme verbrennt, ist sehr unbeständig, zersetzt sich im Lichte, sowie in Berührung mit verschiedenen Körpern, wie z. B. Salzsäure, in Phosphorwasserstoffgas und

Festen Phosphorwasserstoff, P_4H_2 nach der Gleichung $3\,P_2H_4 = P_4H_2 + 2\,PH_3$. Fester Phosphorwasserstoff ist ein gelbes Pulver, das sich erst bei 160° an der Luft entzündet, beim Erhitzen auf 170° im Kohlendioxydstrome in seine Elemente sich zersetzt.

Mit Chlor verbindet sich Phosphor direct zu

PCl_3 Phosphortrichlorid, Phosphorchlorür
PCl_5 Phosphorpentachlorid, Phosphorchlorid,

die beide in der Pharmacie nicht benutzt werden, aber häufig zur Zersetzung und Darstellung chemischer Verbindungen benutzt werden.

Phosphortrichlorid, PCl_3, ist von Gay-Lussac und Thénard 1808 entdeckt, entsteht direct beim Zusammentreffen von trocknem Chlor mit trocknem Phosphor bei gelindem Erwärmen unter Feuererscheinung; ist am leichtesten zu erhalten, wenn zu erwärmtem amorphen rothen Phosphor in einer tubulirten Retorte ein Strom von erst mit Wasser gewaschenem, dann mit concentrirter Schwefelsäure vollständig getrocknetem Chlorgas geleitet, dabei die das Destillat aufnehmende Vorlage gut abgekühlt wird. Das Destillat, welches stets etwas Pentachlorid enthält, wird mit wenig Phosphor versetzt, um letzteres in Trichlorid zu verwandeln, dann rectificirt. Es ist das so gewonnene Trichlorid eine wasserhelle, dünne Flüssigkeit von 1·61 spec. Gew., siedet unzersetzt bei 73·8°, riecht scharf salzsäureähnlich, verbrennt beim Entzünden mit heller Flamme, bildet an der Luft weisse Nebel, weil es mit ihrem Wassergehalt Wasserstoffchlorid und phosphorige Säure bildet. Mit concentrirter Schwefelsäure zusammen erhitzt wird es unter Bildung von Schwefeldioxyd, Phosphorpentoxyd, Wasserstoffchlorid und Chlorsulfonsäure zersetzt:

$$2PCl_3 + 3H_2SO_4 = 2SO_2 + P_2O_5 + 5HCl + {}^{OH}_{Cl}{>}SO_2.$$

Mit Brom vereinigt sich Phosphortrichlorid in Winterkälte zu Phosphorbromchlorid, PBr_2Cl_3, mit Chlor direct zu

Phosphorpentachlorid, PCl_5. Es ist 1810 von Davy dargestellt, von Dulong 1816 untersucht worden. Wenn trocknes Chlorgas durch ein weites Glasrohr auf die Oberfläche des Trichlorids geleitet wird, so vereinigen sich beide unter Wärmeerzeugung zu festem Pentachlorid. Gewöhnlich stellt man es aber direct aus Phosphor und Chlor dar, leitet Chlorgas erst durch eine mit Schwefelsäure halb gefüllte Waschflasche, von da durch mehrere, mit Stückchen von geschmolzenem Calciumchlorid gefüllte Röhren, und so vollständig getrocknet auf die

Oberfläche einer Lösung von 1 Th. trocknem Phosphor in 4 Th. wasserfreien Kohlenstoffsulfid, die in einem grossen Glaskolben sich befindet. Dieser muss oben ein Ableitungsrohr für überschüssiges Gas haben, von aussen mit Wasser gut gekühlt werden. Das Chlorzuleitungsrohr darf nicht zu eng sein, nicht in die Phosphorlösung eintauchen, sondern muss zwei Finger hoch über ihrer Oberfläche enden, weil es sich sonst leicht mit festem Pentachlorid verstopfen könnte. Chlor wird so lange zugeleitet, bis es unabsorbirt entweicht und in der Lösung festes Pentachlorid in reichlicher Menge krustenförmig abgeschieden ist. Dann wird das Kohlenstoffsulfid vom Pentachlorid abgegossen, dieses über mässigem Kohlenfeuer in dem Glaskolben erwärmt, dadurch von Kohlenstoffsulfid befreiet, und sogleich in ein trocknes Glas gebracht.

Phosphorpentachlorid ist eine blassgelbe, glänzende, krystallinische Masse, welche die Augen stark angreift, salzsäureähnlich riecht, schon unter 100° sublimirt ohne vorher zu schmelzen, nur unter erhöhtem Druck schmilzt, und sich in höherer Temperatur in gleiche Moleküle Phosphortrichlorid und Chlor zersetzt. Es bleibt in trockner Luft unverändert, wird aber in feuchter durch Wasser in Wasserstoffchlorid und Phosphoroxychlorid zersetzt:

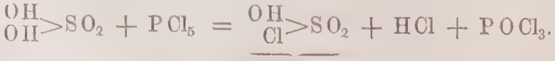
$$PCl_5 + H_2O = 2HCl + POCl_3.$$

Dieses Phosphoroxychlorid giebt, ebenso wie das Pentachlorid selbst gleich von vornherein, mit grösseren Mengen Wasser unter starker Erwärmung Wasserstoffchlorid und Phosphorsäure:

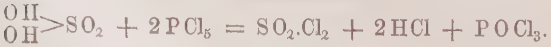
$$POCl_3 + 3H_2O = 3HCl + H_3PO_4;$$
$$PCl_5 + 4H_2O = 5HCl + H_3PO_4.$$

Phosphorpentachlorid zersetzt eine grosse Anzahl von Verbindungen, nimmt aus ihnen entweder Sauerstoff, oder häufiger Hydroxyle fort, und ersetzt sie durch Chlor; z. B. werden Säureanhydride und Säuren in die Chloride der Säureradikale verwandelt:

$$\underbrace{SO_3}_{\text{Schwefeltrioxyd.}} + PCl_5 = \underbrace{SO_2.Cl_2}_{\text{Sulfurylchlorid.}} + POCl_3.$$



$$\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\!\!>SO_2 + PCl_5 = \underbrace{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\!\!>SO_2}_{\text{Chlorsulfonsäure.}} + HCl + POCl_3.$$



$$\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\!\!>SO_2 + 2PCl_5 = SO_2.Cl_2 + 2HCl + POCl_3.$$

$$\underbrace{OH.C_2H_3O}_{\text{Essigsäure.}} + PCl_5 = \underbrace{C_2H_3O.Cl}_{\text{Acetylchlorid.}} + HCl + POCl_3.$$

Aus Alkoholen bildet es Chloride der Alkoholradikale, aus Amiden die entsprechenden Nitrile (s. organische Verbindungen):

$$\underbrace{C_2H_5.OH}_{\text{Aethylalkohol.}} + PCl_5 = \underbrace{C_2H_5.Cl}_{\text{Aethylchlorid.}} + HCl + POCl_3.$$

$$\underbrace{NH_2.C_7H_5O}_{\text{Benzamid.}} + PCl_5 = \underbrace{C{<}^{N}_{C_6H_5}}_{\text{Benzonitril.}} + 2HCl + POCl_3..$$

Das Phosphoroxychlorid, welches als Chlorid der Phosphorsäure, Phosphorylchlorid, $PO.Cl_3$, aufzufassen ist, oft als Nebenproduct bei der Zersetzung vieler Körper durch Phosphorpentachlorid auftritt, wird rein gewonnen durch Destillation von 2 Th. Phosphorpentachlorid mit 1 Th. trockner Oxalsäure ($PCl_5 + H_2C_2O_4 = 2HCl + CO + CO_2 + POCl_3$), dann Rectificiren des Destillats genau bei 105 bis 110°. Es ist eine stechend riechende, farblose, lichtbrechende Flüssigkeit von 1·71 spec. Gew., die bei 107·2° siedet, bei starker Abkühlung in nadelförmigen oder blättrigen Krystallen erstarrt, die bei —1·5° schmelzen. Es wird zur Zersetzung vieler organischer Verbindungen verwendet, namentlich zur Darstellung von Säureanhydriden einbasischer Säure, z. B. des Essigsäureanhydrids aus Natriumacetat (s. Essigsäure):

$$6ONa.C_2H_3O + POCl_3 = 3NaCl + Na_3PO_4 + 3\,\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}{>}O.$$

Mit Jod vereinigt sich Phosphor direct unter Erwärmung, aber ohne Feuererscheinung zu zwei Verbindungen:

P_2J_4 Phosphordijodid
PJ_3 Phosphortrijodid,

die zur Gewinnung von Wasserstoffjodid (S. 249) und Senföl Verwendung finden. Das zuerst von Corenwinder dargestellte Phosphordijodid wird bei allmäligem Zusatz von 1 Th. Phosphor zu einer Lösung von 8·2 Th. Jod in wasserfreiem Kohlenstoffsulfid, Abdestilliren des letzteren und Erwärmen des Rückstandes im Luftstrome erhalten, bildet eine orangerothe, krystallinische Masse, die bei etwa 110° schmilzt, sich mit Wasser zersetzt, amorphen Phosphor, Wasserstoffjodid und phosphorige Säure bildet ($3P_2J_4 + 12H_2O = P_2 + 12HJ + 4H_3PO_3$). Das Phosphortrijodid wird ebenso dargestellt, nur werden auf 1 Th. Phosphor 12·5 Th. Jod angewendet; dunkelbraunrothe, bei

55° schmelzende Krystallmasse, die mit Wasser zusammengebracht Wasserstoffjodid und phosphorige Säure giebt ($PJ_3 + 3\,H_2O = 3\,HJ + H_3PO_3$).

Mit Brom vereinigt sich Phosphor direct unter heftiger Explosion zu zwei Verbindungen:

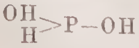
PBr_3 Phosphortribromid
PBr_5 Phosphorpentabromid,

die in der Pharmacie nicht gebraucht werden. Phosphortribromid wird erhalten, wenn man trocknes Kohlendioxydgas durch Brom leitet, wobei sich dasselbe verflüchtigt, und das verdünnten Bromdampf enthaltende Gas mit trocknem Phosphor zusammentreten lässt (Lieben), oder wenn man 8 Th. Brom in eine gut abgekühlte Lösung von 1 Th. Phosphor in wasserfreiem Kohlenstoffsulfid tropfen lässt, darnach erst das flüchtigere Kohlenstoffsulfid, dann das bei 175° übergehende Tribromid abdestillirt und gesondert aufsammelt; oder besser noch, wenn man auf überschüssigen rothen, amorphen Phosphor langsam Brom tropfen lässt, und das Product schliesslich destillirt (Schorlemmer). Wasserhelle, stechend riechende Flüssigkeit von 2·92 spec. Gew., die in feuchter Luft raucht, mit Wasser unter Wärmeentwicklung Wasserstoffbromid und phosphorige Säure giebt. Das Phosphorpentabromid, zu erhalten durch Zusammenbringen von 0·6 Th. Brom mit 1 Th. Tribromid, oder von 1 Th. Phosphor in Kohlenstoffsulfid gelöst mit 13 Th. Brom und Abdestilliren des Lösungsmittels, ist eine gelbe, krystallinische Masse, die bei 100° schon in Brom und Tribromid zerfällt, an der Luft raucht, sich mit Wasser unter Wärmeentwicklung in Wasserstoffbromid und Phosphorsäure zersetzt.

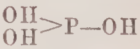
Mit Sauerstoff verbindet sich Phosphor zu zwei Oxyden, die mit Wasser in zwei Oxysäuren übergehen, ausserdem existirt noch eine Oxysäure, deren Oxyd unbekannt ist:

—	$OH.PH_2O$ Unterphosphorige Säure
P_2O_3 Phosphortrioxyd	$(OH)_2PHO$ oder $(OH)_3P$ Phosphorige Säure
P_2O_5 Phosphorpentoxyd.	$(OH)_3PO$ Phosphorsäure.

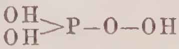
Die drei Säuren lassen sich als Derivate des Phosphins, PH_3, auffassen, wonach ihre Constitution auszudrücken wäre:


$\begin{matrix}OH\\H\end{matrix}>P-OH$

Unterphosphorige Säure.


$\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}>P-OH$

Phosphorige Säure.


$\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}>P-O-OH$

Phosphorsäure.

Unterphosphorige Säure, H_3PO_2, $= OH.HP.OH$. **Dulong** hat zuerst 1816 Salze dieser Säure, Hypophosphite, dargestellt, die unter Entwicklung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas beim Kochen von Phosphoralkali- und Phosphorerdalkalimetallen mit Wasser, oder beim Kochen von Phosphor mit Alkali- oder Erdalkalihydroxydlösungen entstehen. Man erwärmt 1 Th. Phosphor und 3 Th. Bariumhydroxyd mit Wasser einige Stunden auf 90°, fällt dann aus der Lösung des gebildeten Bariumhypophosphits mit verdünnter Schwefelsäure das Barium als Sulfat aus, und verdampft die filtrirte Lösung bei mässig hoher Temperatur:

$$\alpha.\ 2P_4 + 3Ba(OH)_2 + 6H_2O = 3Ba(PH_2O_2)_2 + 2PH_3,$$
$$\beta.\ Ba(PH_2O_2)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2OH.PH_2O.$$

Bei raschem Abdampfen und Concentriren der Lösung bei zu hoher Temperatur wird die Säure leicht in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff zerlegt ($2H_3PO_2 = H_3PO_4 + PH_3$); wird sie aber erst $^1/_4$ Stunde lang auf 110°, dann langsam auf 130° erhitzt und 10 Minuten bei dieser Temperatur erhalten, ohne dass sie ins Sieden kommt, dann einige Grade unter 0° abgekühlt, so krystallisirt sie in grossen weissen Blättern. Sie schmilzt bei 17·4°, auch allmälig bei gewöhnlicher Temperatur, erstarrt wieder in der Kälte, oxydirt sich langsam an der Luft zu phosphoriger Säure, wird durch Chlor oder Salpetersäure in Phosphorsäure übergeführt. Aus Lösungen edler Metalle reducirt sie diese, z. B. aus Silbernitratlösung das Silber:

$$4AgNO_3 + 2H_2O + H_3PO_2 = 2Ag_2 + 4HNO_3 + H_3PO_4.$$

Die Salze dieser einbasischen Säure sind meistens in Wasser löslich, wirken wie die Säure reducirend, entwickeln beim Erhitzen Wasser, Phosphorwasserstoffgas und werden zu Phosphaten.

Phosphortrioxyd, Phosphorigsäureanhydrid, P_2O_3, $= O(PO)_2$. Bildet sich aus Phosphor bei sehr mässigem Luftzutritt, nach **Blondlot** durch Reduction des dabei erst entstehenden Pentoxyds durch Phosphor ($3P_2O_5 + P_4 = 5P_2O_3$). Lässt man über ein kleines Stückchen trocknen Phosphor, das nahe am Ende einer horizontal liegenden, mit einer feinen Oeffnung versehenen Glasröhre liegt und gelinde erwärmt wird, langsam trockne Luft fortgehen, so verbrennt der Phosphor mit blassgrünlicher Flamme zu weissem, amorphen, flockigen Trioxyd, das mit dem Luftstrom fortgeführt sich im längeren Theile der

Glasröhre absetzt. Es riecht knoblauchartig, geht beim Erhitzen in trockner Luft in Phosphorpentoxyd über, nimmt aus feuchter Luft Wasser auf, wird ebenso wie beim Lösen in Wasser in

Phosphorige Säure, H_3PO_3, = $(OH)_2PHO$ oder $(OH)_3P$, verwandelt. Diese ist von Davy 1812 entdeckt, entsteht auch beim Liegen von Phosphor in feuchter Luft, sowie beim Zersetzen von Phosphortrichlorid, -tribromid und -trijodid mit Wasser ($PCl_3 + 3H_2O = 3HCl + H_3PO_3$). Mit Vortheil stellt man sie zur Gewinnung von Phosphorsäure dar (s. diese); man stellt eine Anzahl Glasröhren, die unten in eine offene Spitze ausgezogen, oben offen sind, zusammen in einen Glastrichter auf eine wenig Wasser enthaltende Glasflasche, steckt in jede Röhre eine Phosphorstange, stellt über das Ganze eine oben offene Glasglocke und lässt es einige Zeit stehen. Dann bildet sich in feuchter Luft allmälig aus dem Phosphor phosphorige Säure, die Phosphorstangen werden immer dünner, verschwinden schliesslich ganz, die phosphorige Säure fliesst in die unten stehende Glasflasche, ist jedoch nicht frei von Phosphorsäure.

Um reine phosphorige Säure zu gewinnen, leitet man Chlorgas direct auf unter warmem Wasser flüssig zu erhaltenden Phosphor. Das sich unter Feuererscheinung bildende Trichlorid wird sogleich durch das Wasser zersetzt. Salzsäure und phosphorige Säure gehen in Lösung, und während erstere beim Abdampfen und Erhitzen der Lösung zuletzt auf 180° entweicht, bleibt letztere dickflüssig zurück und erstarrt nach dem Erkalten mehr oder weniger rasch zu einer farblosen krystallinischen Masse.

Phosphorige Säure schmeckt scharf, knoblauchartig, zerfliesst an der Luft, schmilzt bei 70·1°, zersetzt sich in höherer Temperatur in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoffgas (S. 501), wird auch in Lösung an der Luft, oder durch Chlor, Salpetersäure zu Phosphorsäure oxydirt. Ihre wässrige Lösung reducirt wie die der unterphosphorigen Säure die Lösung vieler Metallsalze.

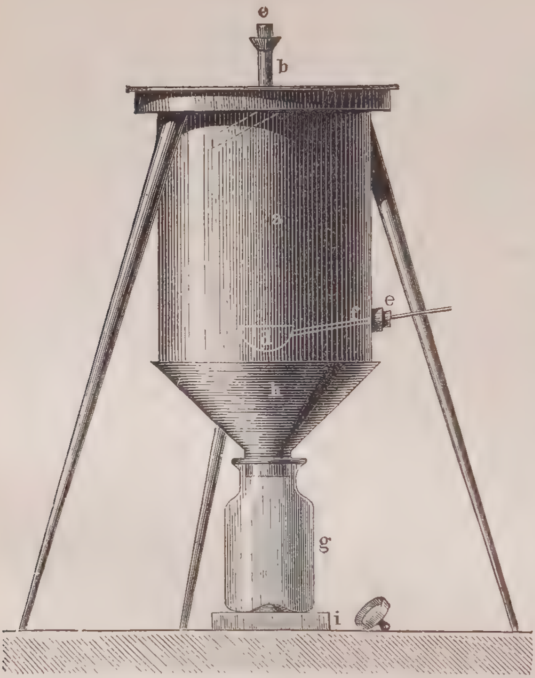
Phosphorige Säure bildet neutrale und saure Salze, Phosphite und Hydrophosphite, wird von Einigen für eine zweibasische, von Andern für eine dreibasische Säure angesehen. Nach der Zusammensetzung eines ihrer Natriumsalze, $(ONa)_3P$, sowie eines ihrer Aethyläther, $(O.C_2H_5)_3P$, auch nach ihrer Bildung aus Phosphortrichlorid, dem Chlorid der phosphorigen Säure, durch Wasser zu schliessen, kann man sie für dreibasisch halten, $(OH)_3P$, nach ihrem von Michaelis und Annakoff untersuchten Verhalten gegen Phosphenyltetrachlorid, $PCl_4.C_6H_5$, kann man sie für zweibasisch erklären, $(OH)_2PHO$ (Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. VII, 1690); gewöhnlich lassen sich nur 1 oder 2 Hydroxyl-Wasserstoffatome der Säure durch Metalle ersetzen. Die Alkalisalze sind leicht in Wasser löslich, die übrigen schwer oder gar nicht; die meisten Salze werden beim Erhitzen unter Wasserstoffentwicklung Pyrophosphate, einige geben dabei Phosphorwasserstoff. Phosphite reduciren wie Hypophosphite aus Lösungen von Silber-, Gold-, Quecksilber-Salzen die Metalle, unterscheiden sich aber dadurch von letzteren, dass Calcium- und Bariumchlorid aus ihren Lösungen Calcium- resp. Bariumphosphit fällen, die in Säuren löslich sind.

Phosphorpentoxyd, Phosphorsäureanhydrid, P_2O_5, $O(PO_2)_2$, $= \begin{array}{l} PO-O \\ PO-O \end{array}\!\!>O$. Entsteht nur beim Verbrennen von trocknem Phosphor in trockner Luft oder in trocknem Sauerstoffgas. Legt man ein Stückchen Phosphor in ein Porcellanschälchen, stellt dieses auf einen Teller, deckt eine mit trockner Luft oder Sauerstoff gefüllte Glasglocke darüber und berührt vorher den Phosphor mit einem heissen Draht, so entzündet er sich und verbrennt mit glänzendem Licht zu weissem, flockigen Pentoxyd.

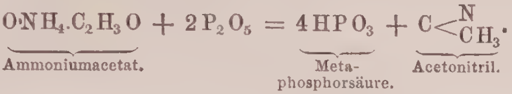
Da das Pentoxyd mit Wasser leicht Phosphorsäure bildet, so wird es jetzt öfter in grösserer Menge zur Gewinnung dieser Säure dargestellt. Bequem ist es in einem von v. Grabowski angegebenen Apparat, Fig. 129, zu bereiten. Er besteht aus einer unten offenen, 36 cm hohen und 30 cm weiten Trommel aus verzinntem, hartgelötheten Eisenblech, die an einem vorspringenden Rande von einem hölzernen Gestell getragen wird und einen innen geknickten, etwa 26 mm weiten Schornstein *b* hat, den man während der Verbrennung des Phosphors durch einen durchbohrten Kork *c* verengen kann. *d* ist ein kupferner Löffel, dessen eiserner Stiel in einem Holzpfropfen *e* steckt. Dieser seinerseits passt in die viereckige, 4 cm weite Tubulatur *f* der Trommel *a*. *g* ist ein Glasgefäss, in das ein weitmündiger blecherner Trichter *h* passt, der oben etwa 7 mm weiter als die Trommel ist. Durch Wegnahme des Brettchens *i* kann die Spalte zwischen *a* und *h* vergrössert werden, wenn die sauerstoffarm gewordene Luft, welche bei *c* entweicht, erneuert werden soll.

Beim Gebrauch des Apparats wird der Löffel erhitzt, der in das Glasgefäss gepasste Trichter möglichst schliessend an die Trommel gestellt, dann der in Stücke zerschnittene trockne Phosphor eingetragen, indem man den heissen Löffel am Pfropfen fassend der Tubulatur nähert, ein Phosphorstück hineinlegt und den Löffel in seine frühere Lage zurückbringt. Man regelt den Luftzutritt mittelst Senkung des Trichters und Lüftung des Korkes im Schornstein. Nur anfangs, bevor die Trommel warm geworden ist, entweicht etwas Dampf aus der Spalte zwischen Trichter und Trommel. Das Product der Verbrennung ist namentlich bei trocknem Wetter immer pulvrig und leicht durch Anklopfen an die Trommel in das Glasgefäss zu bringen.

Fig. 129.

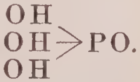


Phosphorpentoxyd ist ein amorphes, weisses, geruchloses Pulver, das beim Erhitzen sublimirt, aus der Luft begierig Feuchtigkeit anzieht, zusammenbackt, endlich zerfliesst. Dabei verwandelt es sich in Metaphosphorsäure, ebenso, wenn es in Wasser geworfen unter Zischen und starker Wärmeentwicklung sich löst. Mit Kohle und anderen reducirend wirkenden Substanzen zusammen erhitzt entsteht aus dem Pentoxyd Phosphor unter Kohlenoxydentwicklung ($P_2O_5 + 5\,C = P_2 + 5\,CO$). Wegen seiner grossen Neigung sich mit Wasser zu verbinden verwendet man es zum Trocknen von Gasen, und da es auch die Eigenschaft hat, aus vielen Verbindungen die Elemente des Wassers fort-, und zu Wasser vereinigt aufzunehmen, so wird es zu manchen Zersetzungen gebraucht, z. B. zur Umwandlung von Ammoniumsalzen einbasischer Säuren in Nitrile (s. organische Verbindungen):



$$\underbrace{ONH_4.C_2H_3O}_{\text{Ammoniumacetat.}} + 2P_2O_5 = \underbrace{4HPO_3}_{\text{Meta-phosphorsäure.}} + \underbrace{C\!<^{N}_{CH_3}}_{\text{Acetonitril.}}$$

Phosphorsäure, H_3PO_4, $= (OH)_3PO$, $=$



$$\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\!>PO.$$

Sie kommt in der Natur nicht frei vor, aber viele ihrer Salze, namentlich das Calciumsalz, sind sehr verbreitet (S. 484). Den Rückstand, welcher bei der Verbrennung des Phosphors bleibt, dessen saure Eigenschaften schon Boyle 1681 erkannt hatte, hielt man längere Zeit für einen Bestandtheil des Phosphors, dann für eine Verbindung von Phlogiston mit Salzsäure (Stahl), von Vitriolsäure mit Salzsäure (Hoffmann), für Schwefelsäure oder eine ihr ähnliche Säure (Boerhave); 1743 aber erklärte ihn Marggraf für eine eigenthümliche Säure und 1774 Lavoisier seiner Verbrennungstheorie gemäss für eine Sauerstoffverbindung des Phosphors. Damit war die Phosphorsäure entdeckt; denn wenn auch das Verbrennungsproduct des Phosphors das Phosphorpentoxyd oder Phosphorsäureanhydrid ist, so nimmt dieses doch sehr begierig Wasser auf, löst sich in Wasser und seine wässrige Lösung enthält nach kurzer Zeit Phosphorsäure.

Im Jahre 1746 hatte Marggraf beobachtet, dass aus der Lösung eines aus Harn dargestellten schmelzbaren Urinsalzes (Phosphorsalz) auf Zusatz von Silberlösung eine „gelbe silberhaltige Farbe“ ausscheide. Denselben gelben Niederschlag erhielt man in gleicher Weise aus Salzen der neuen Säure, die inzwischen Phosphorsäure bezeichnet, von Gahn 1769 in den Knochen entdeckt, von Scheele 1771 daraus dargestellt, von ihm und Lavoisier gegen Ende des vorigen Jahrhunderts auch beim Kochen von Phosphor mit Salpetersäure erhalten war. Lange schon galt die Bildung dieses gelben Silberniederschlags für eine charakteristische Reaction' auf Phosphorsäure und ihre Salze, als Clark 1828 zeigte, dass eine Lösung von geglühtem phosphorsauren Natron mit Silberlösung nicht gelb, sondern weiss gefällt werde. Auf Grund dieser Erscheinung hielt er die im geglühten Natronsalz enthaltene Säure für eine von Phosphorsäure verschiedene Pyrophosphorsäure, um so mehr, da sie, wie Gay-Lussac 1829 gefunden hatte, aus dem Natronsalz in andere Verbindungen übergeführt werden konnte, ohne ihre Eigenthümlichkeit einzubüssen. Inzwischen hatten Engelhardt und Berzelius 1826 beobachtet, dass die frisch dargestellte wässrige Lösung einer geglühten Phosphorsäure Eiweiss coagulire, diese Eigenschaft aber nach einiger Zeit verliere; Graham unterschied auch diese Eiweiss coagulirende Säure als eine von Phosphorsäure und Pyrophosphorsäure verschiedene, und nannte sie Metaphosphorsäure.

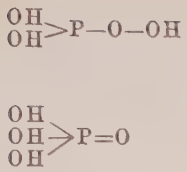
Diese Beobachtungen führten zunächst zu dem Schluss, dass die Phosphorsäure in drei Modificationen, in drei allotropischen Zuständen auftreten könne. Als aber Graham 1833 fand, dass in den Salzen dieser drei Säuren das Verhältniss zwischen Säure (Anhydrid) und Base ungleich sei, phosphorsaure Salze dreimal, pyrophosphorsaure Salze zweimal so viel Metalloxyd auf eine gleiche Menge Säure (Anhydrid) enthielten als metaphosphorsaure Salze, da erklärte er die Verschiedenheit der drei Säuren aus der ungleichen Menge ihres Hydratwassers, das bei der Bildung ihrer Salze durch Metalloxyde ersetzt werde, und nahm an, dass in der Phosphorsäure dreimal, der Pyrophosphorsäure zweimal so viel Hydratwasser mit gleicher Menge Phosphorsäureanhydrid verbunden sei, als in der Metaphosphorsäure:

Phosphorsäure . . . . . P_2O_5, $3\,H_2O$.
Pyrophosphorsäure . . . . P_2O_5, $2\,H_2O$.
Metaphosphorsäure . . . . P_2O_5, H_2O.

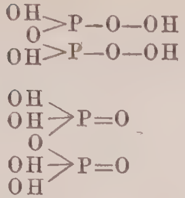
Mit Aenderung der Ansichten über die Constitution der Säuren unter Berücksichtigung ihrer Basicität wurden später die vierbasische Pyrophosphorsäure und die einbasische Metaphosphorsäure als Anhydrosäuren der dreibasischen Phosphorsäure oder Orthophosphorsäure angesehen (S. 173); demgemäss wurde ihre Constitution durch andere Formeln ausgedrückt:

Orthophosphorsäure . . . $H_3PO_4 = (OH)_3PO$
Pyrophosphorsäure . . . $H_4P_2O_7 = (OH)_4O.(PO)_2$,
Metaphosphorsäure . . . $HPO_3 = OH.O.PO$.

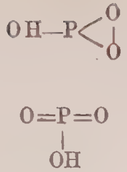
Alle drei Phosphorsäuren lassen sich mit dreiwerthigem Phosphoratom auf Phosphin, mit fünfwerthigem auf Phosphorpentachlorid beziehen:



Orthophosphorsäure.



Pyrophosphorsäure.



Metaphosphorsäure.

1) Orthophosphorsäure, Phosphorsäure, H_3PO_4, $= (OH)_3PO$. Bildet sich beim Lösen von Phosphorpentoxyd in Wasser aus der zuerst entstehenden Metaphosphorsäure ($P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3$) und ($HPO_3 + H_2O = H_3PO_4$); beim Zersetzen von Phosphorpentachlorid, -oxychlorid und -pentabromid mit Wasser neben Wasserstoffchlorid resp. Wasserstoffbromid (S. 504); bei der Oxydation des Phosphors in feuchter Luft, freilich nur in geringer Menge, neben phosphoriger Säure, beim Einwirken von überschüssigem Chlor auf Phosphor unter Wasser ($P_2 + 5Cl_2 + 8H_2O = 2H_3PO_4 + 10HCl$), bei längerem Erhitzen desselben mit mässig concentrirter Salpetersäure (s. unten); ferner bei der Zersetzung solcher Metallphosphate mit Schwefelsäure oder Wasserstoffsulfid, deren Metalle in Wasser und Säuren unlösliche Sulfate resp. Sulfide bilden, z. B. Bleiphosphat:

$$Pb_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 2H_3PO_4 + 3PbSO_4;$$
$$Pb_3(PO_4)_2 + 3H_2S = 2H_3PO_4 + 3PbS.$$

In der Pharmacopoea germanica ist die Orthophosphorsäure aufgenommen als

Phosphorsäure, Acidum phosphoricum. Sie ist 1712 von Homberg durch Verbrennen des Phosphors, 1771 von Scheele aus Knochen, gegen Ende des vorigen Jahrhunderts von ihm und Lavoisier durch Kochen von Phosphor mit Salpetersäure dargestellt, ihre Gewinnungsmethoden sind in der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts namentlich von Nicolaus, Wiegleb, Dollfuss, Richter, Trommsdorff, Berzelius u. A. verbessert worden. Die Pharm. germ. giebt zu ihrer Darstellung keine Vorschrift. Eine den Anforderungen der Pharmacopoe genügende, reine Phosphorsäure lässt sich nur mittelst Salpetersäure aus Phosphor darstellen, denn die aus Knochen darzustellende Säure, welche unter dem Namen Acidum phosphoricum ex ossibus früher als Medicament Verwendung fand, jetzt hauptsächlich zur Gewinnung phosphorsaurer Salze bereitet wird, ist nur umständlich rein zu erhalten.

Die Bildung der Phosphorsäure aus Phosphor beim Erhitzen desselben mit Salpetersäure erfolgt unter Entwicklung von Stickoxydgas, das aus der Luft Sauerstoff aufnimmt und als Stickstoffdioxydgas entweicht:

$$\underbrace{P_3}_{\substack{93\\(1)}} + \underbrace{5\,HNO_3}_{\substack{315\\(3{\cdot}4)\\(11{\cdot}4\ \text{30proc. Säure})}} + 2\,H_2O = \underbrace{3\,H_3PO_4}_{\substack{294\\(3{\cdot}15)\\(15{\cdot}75\ \text{20proc. Säure})}} + 5\,NO.$$

In eine nicht tubulirte Retorte werden 12 Th. Salpetersäure von 1·18 bis 1·2 spec. Gew. und 1 Th. gewöhnlicher Phosphor gebracht. Die Retorte wird mit Vorlage, jedoch ohne Lutum, verbunden und auf einer Gasflamme gelinde erhitzt, bis die Säure den geschmolzenen Phosphor gelöst hat, oder zwischen einem geringen Rest desselben und der Säure keine Reaction mehr stattfindet. Dabei darf die Säure nicht sieden; sie wirkt nur auf die Oberfläche des Phosphors, würde siedend ihn kaum schneller lösen; es würde beim Sieden zu viel Salpetersäure abdestilliren, diese auf den Phosphor gar nicht einwirken, sogar ein Theil des Phosphors unverändert übergehen. Immerhin geht doch auch bei gelindem Erwärmen etwas Salpetersäure in die Vorlage über, welche phosphorige Säure enthalten kann und von Zeit zu Zeit in die Retorte zurückgegossen werden muss. Erst wenn die Lösung des Phosphors erfolgt ist, wird der Inhalt der Retorte zum Sieden erhitzt und etwa die Hälfte desselben abdestillirt, wobei in der Regel zuletzt noch eine starke Entwicklung von Stickoxydgas eintritt, weil erst dann die Salpetersäure die vorhandene phosphorige Säure oxydirt. Dabei kann sich eine salpetersäurearme Lösung durch ausscheidendes Arsen trüben, wenn sie Arsensäure neben phosphoriger Säure enthielt ($2\,H_3AsO_4 + 5\,H_3PO_3 = 5\,H_3PO_4 + 3\,H_2O + As_2$).

Die in der Retorte befindliche Lösung wird zur Entfernung der Salpetersäure in einer Porcellanschale verdampft, bis keine sauren Dämpfe mehr daraus entweichen, bis sie an einem darüber gehaltenen, mit Ammoniaklösung befeuchteten Glasstab keine Nebel von Ammoniumnitrat mehr zeigen. Da die zurückbleibende Phosphorsäure dennoch etwas phosphorige Säure enthalten kann, so wird sie mit einigen Tropfen Salpetersäure vermischt nochmal erhitzt, dann zu einem beim Erkalten dicken Syrup eingedampft und dieser sogleich in 10 bis 12 Theilen Wasser gelöst. Bei dem häufig vorkommenden Arsengehalt des angewandten Phosphors ist es fast immer nöthig, aus der so gewonnenen Phosphorsäure die gleichzeitig gebildete Arsensäure zu entfernen: Die Lösung wird auf 50 bis 60° erwärmt mit Wasserstoffsulfid gesättigt einen Tag an einem warmen Orte stehen gelassen, darauf vom ausgefällten Arsentrisulfid und Schwefel abfiltrirt und die klare Lösung der Säure durch Verdampfen concentrirt, bis sie das spec. Gewicht 1·12 besitzt, von einem Theil aufgelösten Phosphor etwa 15 Th. Säure zurückgeblieben sind.

Zur Oxydation des Phosphors eignet sich eine Salpetersäure von 1·18 bis 1·2 spec. Gewicht am besten, da mit schwächerer Säure die Oxydation des Phosphors zu langsam, mit stärkerer zu stürmisch erfolgt, in letzterem Falle der Phosphor leicht auf die Oberfläche der Säure steigt und nicht ohne Gefahr für den Arbeiter und die Retorte zu brennen beginnt. Nur bei Verwendung von rothem amorphen Phosphor ist concentrirtere Salpetersäure anzuwenden erlaubt, da er nicht so leicht wie gewöhnlicher oxydirt wird, trotzdem er mehr als dieser mit der Säure in Berührung kommt.

Mit weniger Salpetersäure als zur Oxydation des Phosphors erforderlich ist, lässt sich Phosphorsäure aus phosphoriger Säure gewinnen, welche bei längerem Stehen von Phosphorstangen in unten und oben offenen Glasröhren auf einem Trichter in feuchter Luft entsteht und in ein untergestelltes Glas abfliesst (S. 508). Sie wird noch rascher erhalten, wenn die Phosphorstangen einfach ohne sich zu berühren zwischen Glasscherben gelegt und mit Wasser ab und zu besprengt werden, denn dabei oxydirt sich der Phosphor rascher wie in Glasröhren, weil er mehr mit Luft in Berührung kommt. Die so gewonnene phosphorige Säure braucht zur Umwandlung in Phosphorsäure nur mit wenig concentrirter reiner Salpetersäure gemischt und erhitzt zu werden, bis sie Quecksilbersalzlösungen nicht mehr reducirt (S. 508), dann ist sie ganz in Phosphorsäure verwandelt ($H_3PO_3 + 2HNO_3 = H_3PO_4 + H_2O + 2NO_2$). Sie wird zur Austreibung von Stickstoffdioxyd und überschüssiger Salpetersäure zur Syrupconsistenz abgedampft, die wässrige Lösung des Rückstandes von darin enthaltener Arsensäure wie oben angegeben befreit, und die filtrirte Lösung durch Abdampfen auf die gewünschte Concentration gebracht.

Bequem und auch vortheilhaft ist es, Phosphorsäure aus Phosphorpentoxyd darzustellen, da dieses leicht in grösserer Menge zu erhalten ist (S. 509). Es wird in Wasser gelöst, die Lösung muss aber erhitzt werden, oder kurze Zeit stehen, damit die zuerst entstehende Metaphosphorsäure in Phosphorsäure übergehen kann, bis sie also Eiweisslösung nicht mehr trübt. Auch ist es zu empfehlen, die Lösung wegen eines selten fehlenden Gehaltes an phosphoriger Säure mit etwas Salpetersäure gemischt zu erhitzen und dann wieder abzudampfen, um jene zu oxydiren, den Ueberschuss der letzteren zu entfernen.

Zur Reinigung der Phosphorsäure von Arsen ist es nothwendig, wenn syrupdick sie wenigstens mit 10 bis 12 Th. Wasser verdünnt und erwärmt mit Wasserstoffsulfid zu sättigen und einige Zeit an einem warmen Orte stehen zu lassen; denn es ist das Arsen darin stets als Arsensäure enthalten, die erst bei längerem Einwirken von Wasserstoffsulfid in erhöhter Temperatur unter Abscheidung von Schwefel in Arsentrioxyd übergeführt wird, und auf dieses wirkt dann Wasserstoffsulfid weiter, verwandelt es in Arsentrisulfid, das aus genügend verdünnter Phosphorsäure vollständig ausfällt:

$$\alpha.\quad 2\,H_3AsO_4 + 2\,H_2S = As_2O_3 + 5\,H_2O + S_2,$$
$$\beta.\quad As_2O_3 + 3\,H_2S = As_2S_3 + 3\,H_2O;$$

jedoch muss die Säure vor der Behandlung mit Wasserstoffsulfid ganz salpetersäurefrei sein, da sonst Salpetersäure die Oxydation des Wasserstoffsulfids, also auch die Bildung von Schwefelsäure veranlassen könnte, welche in der Phosphorsäure bliebe. Die Fällung des Arsens durch Wasserstoffsulfid würde rascher erfolgen, wenn die mit Wasser verdünnte Phosphorsäure erst mit Schwefeldioxyd gesättigt, dadurch die Arsensäure in Arsentrioxyd verwandelt würde ($2\,H_3AsO_4 + 2\,SO_2 = As_2O_3 + 2\,H_2SO_4 + H_2O$); allein dann würde die Phosphorsäure schwefelsäurehaltig, wie die Gleichung zeigt; es ist besser, ganz salpetersäurefreie Phosphorsäurelösung allein mit Wasserstoffsulfid zu behandeln.

Eine von Hager vorgeschlagene Reinigung der Phosphorsäure von Arsen, die darin besteht, sie auf je 1 Th. Phosphor mit 1 Th. Salzsäure von 1·12 spec. Gew. zu mischen und durch Erhitzen der Mischung Arsen und überschüssige Salzsäure zu entfernen, ist nicht empfehlenswerth. Es kann das in der Phosphorsäure als Arsentrioxyd enthaltene Arsen beim Erhitzen mit

Salzsäure als Arsentrichlorid entweichen, aber es ist wohl stets als Arsensäure darin, und die giebt nur beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure theilweis Arsentrichlorid, die Arsensäure bleibt grösstentheils unverändert zurück. Würde die Phosphorsäure vor dem Erhitzen mit Salzsäure erst mit Schwefeldioxyd behandelt, dadurch die Arsensäure in Arsentrioxyd verwandelt, so könnte daraus allerdings das Arsen als Trichlorid entfernt werden, aber dann wäre die Phosphorsäure wieder schwefelsäurehaltig geworden.

Bei einem Gehalt an Schwefelsäure, der in der Phosphorsäure nach der Pharm. germ. nur sehr gering sein darf, muss sie in einer Platinschale abgedampft und so weit erhitzt werden, bis die Schwefelsäure ganz verdampft ist, eine in 10 bis 15 Th. Wasser gelöste Probe der Säure mit Bariumchlorid nicht mehr trübe wird. Dann wird der erkaltete Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung gekocht, um entstandene Pyro- und Metaphosphorsäure wieder in Orthophosphorsäure überzuführen.

Die Gewinnung reiner Phosphorsäure aus Knochenasche ist umständlicher wie die aus Phosphor, weil sie schwer calcium-, und mehr noch magnesiumfrei zu erhalten ist; aber in Fällen, wo diese Verunreinigungen nicht schaden, namentlich zur Darstellung von phosphorsauren Salzen, wird die Säure allgemein aus Knochenasche gewonnen. Wie schon S. 487 angegeben, wird beim Digeriren von Knochenasche mit verdünnter Schwefelsäure ihr Calciumphosphat in schwer lösliches Calciumsulfat und leicht lösliches Calciumhydrophosphat verwandelt:

$$\underbrace{Ca_3(PO_4)_2}_{\substack{310\\(100)}} + \underbrace{2\,H_2SO_4}_{\substack{196\\(63)}} = 2\,CaSO_4 + CaH_4(PO_4)_2.$$

Wird die filtrirte Lösung concentrirt und weiter mit kleinen Mengen concentrirter Schwefelsäure versetzt, so wird noch ein grosser Theil des Calciumhydrophosphats in niederfallendes Calciumsulfat und Phosphorsäure zerlegt; allein ganz wird diese Zersetzung auch bei überschüssiger Schwefelsäure nicht stattfinden, der Prozess nicht ganz nach der Gleichung

$$\underbrace{Ca_3(PO_4)_2}_{\substack{310\\(100)}} + \underbrace{3\,H_2SO_4}_{\substack{294\\(95)}} = 3\,CaSO_4 + 2\,H_3PO_4$$

erfolgen. Die so gewonnene Säure wird also calcium- und magnesiumhaltig sein, auch Schwefelsäure enthalten können, je nach der Menge von Schwefelsäure, welche zur Zersetzung der Knochenasche angewandt wurde. Nach den Gleichungen muss diese Menge zwischen 63 und 95 Proc. der Knochenasche betragen.

Gewöhnlich werden nach Liebig 100 Th. gröblich zerkleinerte Knochenasche in einem irdenen oder bleiernen Gefässe mit einem Gemisch von 90 Th. englischer Schwefelsäure und 300 bis 400 Th. Wasser einige Tage hindurch unter öfterem Umrühren und Ersatz des verdampfenden Wassers gelinde erwärmt. Dann wird die breiige Mischung mit Wasser verdünnt auf Leinen gebracht, das zurückbleibende Calciumsulfat (Gyps) mit heissem Wasser ausgewaschen und endlich gepresst. Die gesammte durchgelaufene, durch Absetzen geklärte Lösung wird bis zur Syrupconsistenz abgedampft und so lange noch mit concentrirter Schwefelsäure tropfenweis versetzt, als sich dabei Gyps ausscheidet. Darauf wird die zum Brei erstarrte Mischung mit wenigem Wasser angerührt, auf Leinen gebracht, die ablaufende Flüssigkeit eingedampft und noch einmal vorsichtig tropfenweis mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, bis sie keinen Gyps mehr ausscheidet. Dann ist die durch Abdampfen zu concentrirende Phosphorsäure für viele Zwecke rein genug.

Zur weiteren Reinigung von Kalk oder Schwefelsäure benutzt man die Unlöslichkeit des Gypses in Weingeist. Man mischt die erhaltene concentrirte Phosphorsäure mit 3 bis 4 Vol. 90procentigem Weingeist, fällt dadurch den Gyps, setzt zu der weingeistigen Lösung bei Anwesenheit von Schwefelsäure vorsichtig gepulverte Knochenasche, bis durch deren Kalk die Schwefelsäure auch als Gyps ausgeschieden ist, oder setzt dazu bei Anwesenheit von Calciumhydrophosphat vorsichtig tropfenweis Schwefelsäure, bis sie keinen Gyps mehr fällt. Nach einiger Zeit wird die Lösung filtrirt, von dem Filtrat der Weingeist abdestillirt, die zurückbleibende Phosphorsäure, welche meistens durch Zersetzungsproducte einer beim Destilliren aus Weingeist und Phosphorsäure gebildeten Aethylphosphorsäure braun gefärbt ist, zu ihrer Entfärbung mit etwas Salpetersäure vermischt gekocht und dadurch entfärbt eingedampft.

Eine von Wittstein empfohlene Reinigung der Phosphorsäure aus Knochen beruht auf der Gewinnung von reinem Ammoniumphosphat aus calcium- und magnesiumhaltiger Phosphorsäure, der Zersetzung dieses Salzes in Glühhitze in Metaphosphorsäure, und deren Umwandlung in Phosphorsäure beim Kochen mit Wasser.

Man mischt die Lösung der Phosphorsäure mit Ammoniak, so lange dadurch noch Calciumphosphat resp. Ammonmagnesiumphosphat gefällt werden, filtrirt die Lösung von Ammoniumphosphat:

$$3\,\mathrm{CaH_4(PO_4)_2} + 8\,\mathrm{NH_3} = \mathrm{Ca_3(PO_4)_2} + 4\,\mathrm{(NH_4)_2HPO_4}.$$

Man verdampft das Filtrat erst in einer Porcellanschale ziemlich weit, dann in einer Platinschale, erhitzt den Rückstand bis zum Glühen und giesst ihn noch flüssig auf eine Steinplatte. Der erkaltete Rückstand ist hauptsächlich Metaphosphorsäure; sie wird in Wasser gelöst, die Lösung gekocht und dadurch in eine nun noch durch Abdampfen zu concentrirende Phosphorsäure verwandelt. Schwer gelingt es jedoch, nach diesem Verfahren selbst bei längerem starken Glühen des Ammoniumphosphats alles Ammoniak aus der Säure zu entfernen.

Zuweilen ist eine Reinigung der Phosphorsäure aus Knochen von Arsen nöthig, welches aus der angewandten Schwefelsäure hineingekommen sein kann; sie wird wie die der Phosphorsäure aus Phosphor ausgeführt.

Ein allerdings nicht einfaches Verfahren zur Gewinnung reiner Phosphorsäure aus Knochen ist von Neustadl angegeben: Knochenasche wird mit dem gleichen Gewicht Salzsäure von 1·18 spec. Gew. und dem vierfachen Gewicht Wasser übergossen, die entstehende Lösung von Calciumhydrophosphat und Calciumchlorid nach dem Klären durch Absetzen mit 1·5 Th. trocknem Natriumsulfat versetzt. Hierdurch wird Gyps gefällt, Natriumhydrophosphat geht in Lösung. Die geklärte saure Lösung wird darauf mit Natriumcarbonat neutralisirt, und daraus mit Bariumchlorid in Siedhitze Bariumphosphat gefällt. Das wird gesammelt, mit Wasser gut ausgewaschen, in Wasser suspendirt mit der berechneten Menge Schwefelsäure von 1·71 spec. Gew. versetzt, die Mischung erwärmt und vom Bariumsulfat abfiltrirt. Das Filtrat hinterlässt beim Abdampfen concentrirte reine Phosphorsäure. Die hierbei stattfindenden Processe erläutern folgende Formeln:

$$\begin{array}{ll}
\multicolumn{2}{l}{\mathrm{Ca_3(PO_4)_2} + 4\,\mathrm{HCl} = \mathrm{CaH_4(PO_4)_2} + 2\,\mathrm{CaCl_2}} \\
\text{Dazu:} & \underline{\qquad\quad 3\,\mathrm{Na_2SO_4} \qquad\quad} \\
 & 2\,\mathrm{NaH_2PO_4} + 4\,\mathrm{NaCl} + \underbrace{3\,\mathrm{CaSO_4}} \\
\text{Dazu:} & \underline{\quad \mathrm{Na_2CO_3} \quad} \\
 & 2\,\mathrm{Na_2HPO_4} + \mathrm{CO_2} + \mathrm{H_2O} \\
\text{Dazu:} & \underline{\quad 2\,\mathrm{BaCl_2} \quad} \\
 & \underbrace{2\,\mathrm{BaHPO_4}} + 4\,\mathrm{NaCl} \\
\text{Dazu:} & \underline{\quad 2\,\mathrm{H_2SO_4} \quad} \\
 & 2\,\mathrm{H_3PO_4} + \underbrace{2\,\mathrm{BaSO_4}}.
\end{array}$$

Neuerdings werden anstatt der Knochen Phosphorite zur Gewinnung von Phosphorsäure verwendet, die namentlich zur Darstellung von Salzen und Düngematerialien benutzt wird. Die Phosphorite werden wie Knochenasche behandelt, oder mit Salzsäure ausgezogen, die Auszüge mit Bariumhydroxyd vermischt, das niederfallende Bariumphosphat aber wird wie oben angegeben mit Schwefelsäure zersetzt.

Bei genügendem Verdampfen einer Phosphorsäurelösung, aber Erhitzen nicht über 160°, bildet Phosphorsäure beim Erkalten einen farblosen Syrup, der mit der Zeit von selbst, aber nach Zusatz von wenig krystallisirter Phosphorsäure sogleich krystallinisch erstarrt. Die vier- oder sechsseitigen Krystalle sind farblos, durchsichtig, geruchlos, schmecken stark sauer, schmelzen bei 38·6° (bei 41·75° Berthelot), zerfliessen in feuchter Luft zu einem dicken, farblosen Liquidum, lösen sich in jedem Verhältniss in Wasser und Weingeist. Aus dem spec. Gew. der wässrigen Lösung ist ihr Gehalt an Phosphorsäure, darnach die entsprechende Menge Pentoxyd zu ermitteln, unter Benutzung einer von J. Watts für Säure von 15·5° aufgestellten Tabelle:

Spec. Gew.	Gewichtsprocente		Spec. Gew.	Gewichtsprocente		Spec. Gew.	Gewichtsprocente	
	H_3PO_4.	P_2O_5.		H_3PO_4.	P_2O_5.		H_3PO_4.	P_2O_5
1·508	68·46	49·60	1·328	49·89	36·15	1·144	24·69	17·89
1·492	66·82	48·41	1·315	48·06	34·82	1·136	23·99	16·95
1·476	65·00	47·10	1·302	46·22	33·49	1·124	21·58	15·64
1·464	62·98	45·63	1·293	45·14	32·71	1·113	19·78	14·33
1·453	62·63	45·38	1·285	44·08	31·94	1·109	18·28	13·25
1·442	60·91	44·13	1·276	42·83	31·03	1·095	16·81	12·18
1·434	60·66	43·95	1·268	41·58	30·13	1·081	14·41	10·44
1·426	59·72	43·28	1·257	40·24	29·16	1·073	13·15	9·53
1·418	58·81	42·61	1·247	38·98	28·24	1·066	11·89	8·62
1·401	57·41	41·60	1·236	37·68	27·30	1·056	10·20	7·39
1·392	56·39	40·86	1·226	36·38	26·36	1·047	8·51	6·17
1·384	55·37	40·12	1·211	34·21	24·79	1·031	5·72	4·15
1·376	54·74	39·66	1·197	32·06	23·23	1·022	4·18	3·03
1·369	54·12	39·21	1·185	30·46	22·07	1·014	2·63	1·91
1·356	52·45	38·00	1·173	28·86	20·91	1·006	1·09	0·79
1·347	51·58	37·37	1·162	27·23	19·73			
1·339	50·71	36·74	1·153	25·96	18·81			

Die Phosphorsäure der Pharm. germanica enthält bei 1·12 spec. Gew. 20 Proc. Phosphorsäure. Sie ist farblos, geruchlos, schmeckt angenehm sauer, wirkt nicht ätzend, reducirt Metallsalzlösungen nicht (s. phosphorige und unterphosphorige Säure).

Wird sie bis auf $^1/_5$ ihres Gewichts eingedampft, so ist sie wasserfreie Orthophosphorsäure, soll nach der Pharmacopoe dann anstatt glasiger Phosphorsäure (Acidum phosphoricum glaciale) verwendet werden. Wird sie weiter über 160° erhitzt, so beginnt sie Wasser abzugeben und bei 213° ist sie fast vollständig in Pyrophosphorsäure, endlich bei Glühhitze in Metaphosphorsäure verwandelt.

Orthophosphorsäure ist eine dreibasische Säure, bildet saure und neutrale Salze, Hydroorthophosphate und Orthophosphate, oder einfacher Hydrophosphate und Phosphate, die oft ihrer Constitution nicht entsprechend benannt werden. Es heissen z. B. Salze, deren Constitution ausdrücken die Formeln

$\overset{\prime}{M}H_2PO_4$ = saure Phosphate,
$\overset{\prime}{M}_2HPO_4$ = neutrale Phosphate,
$\overset{\prime}{M}_3PO_4$ = basische Phosphate,

und doch müssten sie ihrer Constitution nach die ersten zweifach saure, die zweiten einfach saure, die dritten neutrale Phosphate heissen (s. S. 180). Wenn die Basen dieser Salze nicht in der Hitze flüchtig oder zersetzbar sind, so gehen die sauren Phosphate beim Erhitzen unter Wasserabgabe in Metaphosphate, die neutralen ebenfalls unter Wasserverlust in Pyrophosphate über, die basischen bleiben unverändert:

Saures Natriumphosphat $NaH_2PO_4 = H_2O + NaPO_3$,
Neutrales „ $2Na_2H_2PO_4 = H_2O + Na_4P_2O_7$,
Basisches „ $Na_3PO_4 = Na_3PO_4$.

Phosphate entstehen beim Zusammentreffen der Phosphorsäure mit Metalloxyden, Metallhydroxyden oder Metallcarbonaten, oder bei wechselseitiger Zersetzung von in Wasser löslichen Alkaliphosphaten mit Lösungen anderer Metallsalze; neutrale und saure Phosphate bilden sich beim Einwirken von Säuren auf basische Phosphate, z. B. von Kohlendioxyd auf basisches Natriumphosphat, von Salzsäure auf basisches Calciumphosphat:

$$Na_3PO_4 + CO_2 + H_2O = Na_2HPO_4 + NaHCO_3;$$
$$Ca_3(PO_4)_2 + 4HCl = CaH_4(PO_4)_2 + 2CaCl_2.$$

Alle Alkaliphosphate sind mit einer Ausnahme in Wasser löslich; die in Wasser unlöslichen basischen und neutralen Metallphosphate lösen sich in Salpetersäure oder Salzsäure als saure Phosphate, und werden aus diesen Lösungen wieder als basische oder neutrale Phosphate durch Alkalilösungen oder Ammoniaklösung gefällt. Die sauren Phosphate sind alle in Wasser und Säuren löslich.

Zu prüfen ist Phosphorsäure auf ihre Concentration nach dem spec. Gewicht, ferner auf folgende Verunreinigungen, die bei ihrer Darstellung hineinkommen können: Auf phosphorige Säure: Bei ihrer Anwesenheit reducirt die mit Wasser verdünnte Säure in Siedhitze aus zugesetzten Silber- und Quecksilbersalzen die Metalle, entfärbt sich gleich, wenn sie mit wenigen Tropfen Kaliumpermanganatlösung roth gefärbt war; auf Salpetersäure: Eine salpetersäurehaltige Säure wird mit einem Tropfen Indigolösung vermischt beim Erhitzen sogleich entfärbt; wird in ein enges Reagensglas etwa 2 cm hoch concentrirte Schwefelsäure gebracht, werden 6 bis 8 Tropfen Phosphorsäure zugemischt und lässt man dazu vorsichtig an der Wand des schräg gehaltenen Reagensglases etwa 1 cm hoch Eisenvitriollösung (1 : 4) herablaufen, so wird bei Gegenwart der geringsten Spur Salpetersäure oder salpetriger Säure zwischen beiden Flüssigkeiten eine rothviolette Zone sich zeigen (Biltz) (s. S. 474); auf Salzsäure: Ihre Anwesenheit verräth sich durch Trübung der Säure auf Zusatz von Silbernitrat, es scheidet sich weisses, in Salpetersäure unlösliches, am Licht sich schwärzendes Silberchlorid aus; auf Schwefelsäure: Schwefelsäurehaltige Phosphorsäure wird mit 10 Th. Wasser verdünnt durch Bariumchlorid getrübt, es scheidet sich weisses Bariumsulfat aus; auf arsenige Säure und Arsensäure: Aus der mit 10 Th. Wasser verdünnten, erwärmten und mit Wasserstoffsulfid gesättigten Säure scheidet sich bei einem Arsengehalt nach längerem Stehen an einem warmen Ort gelbes Arsentrisulfid aus, arsenhaltige Phosphorsäure entwickelt im Marsh'schen Apparat Arsenwasserstoff; auf Metaphosphorsäure: Sie veranlasst eine Trübung der Phosphorsäure durch zugesetzte Eiweisslösung; auf Kalk, Thonerde, Magnesia: Sie scheiden sich beim Uebersättigen der Säure mit Ammoniak als Phosphate, resp. Ammonmagnesiumphosphat aus.

Zu erkennen ist Orthophosphorsäure weniger an ihren physikalischen Eigenschaften als an ihrem chemischen Verhalten. Aus Lösungen freier Phosphorsäure fällen Baryt- und Kalkwasser im Ueberschuss zugesetzt weisse basische Phosphate, die in Salz- und Salpetersäure löslich sind; Silberacetat gelbes basisches Silberphosphat, das in Salpetersäure und in Ammoniak löslich ist; Eiweisslösung coagulirt die Phosphorsäure nicht. Aus neutralisirten Lösungen der Phosphorsäure, oder aus neutralen Lösungen von Phosphaten fällen Bariumchlorid weisses, in Salz- und Salpetersäure lösliches Bariumphosphat; Magnesiumsulfat in concentrirten Lösungen weisses Magnesiumphosphat, in verdünnten Lösungen nach Zusatz von Ammoniak und Ammoniumchlorid (welches die Fällung des Magnesiumsalzes durch Ammoniak verhindern soll) weisses, krystallinisches Ammonmagnesiumphosphat, dessen Zusammensetzung die Formel $NH_4MgPO_4, 6H_2O$ ausdrückt; Silbernitrat gelbes basisches Silberphosphat; Bleiacetat weisses in Salpetersäure lösliches, in Essigsäure fast unlösliches Bleiphosphat; Eisenchlorid zugleich mit Natriumacetat in schwach mit Salzsäure angesäuerter heisser Lösung gelblichbraunes basisches Eisenoxydphosphat; Uranylacetat weisses, in Essigsäure unlösliches Uranylphosphat; Ammoniummolybdat in mit Salpetersäure vermischter Lösung, namentlich in der Siedhitze, gelbes Ammoniumphosphormolybdat von nicht constanter Zusammensetzung.

Aus sauren Lösungen von in Wasser unlöslichen Phosphaten fällen Alkalihydroxydlösung und Ammoniak basische Phosphate aus, die Phosphorsäure ist darin aber auch durch Ammoniummolybdat zu erkennen, das aus sauren Lösungen beim Sieden gelbes Ammoniumphosphormolybdat fällt.

2) Pyrophosphorsäure, Diphosphorsäure, $H_4P_2O_7 = (OH)_4O.(PO)_2$. Findet sich in der Natur nicht frei, nicht gebunden, bildet sich bei längerem Erhitzen von Orthophosphorsäure auf 213° unter Wasserverlust (S. 486), beim Erwärmen von gleichen Molekülen Ortho- und Metaphosphorsäure im Wasserbade ($H_3PO_4 + HPO_3 = H_4P_2O_7$) (Geuther), beim Erhitzen von krystallisirter phosphoriger Säure und Phosphoroxychlorid in Röhren eingeschlossen auf 170° neben Salzsäure und amorphem Phosphor (Gautier).

Neutrale Phosphate gehen beim Erhitzen unter Wasserverlust in Pyrophosphate über (S. 521); das so aus neutralem Natriumphosphat beim Erhitzen auf 240° entstehende Natriumpyrophosphat war es, an dem Clark 1828 andere Eigenschaften wahrnahm, als sie Natriumphosphat besitzt, von dem es sich dadurch unterscheidet, dass es mit Silbernitrat kein gelbes, sondern ein weisses Silbersalz giebt. Das Natriumsalz wird zur Gewinnung reiner Pyrophosphorsäure verwendet. Seine wässrige Lösung wird mit Bleiacetatlösung gemischt, bis kein Niederschlag mehr dadurch erzeugt wird; das niedergefallene Bleipyrophosphat aber wird gesammelt, mit Wasser abgewaschen, in Wasser vertheilt und durch Zuleiten von Wasserstoffsulfid in unlösliches Bleisulfid und gelöst werdende Pyrophosphorsäure zerlegt. Die Lösung wird filtrirt und ohne Erwärmung neben Schwefelsäure unter einer Glasglocke verdunstet.

Pyrophosphorsäure ist farblos, syrupdick, wird allmälig krystallinisch; wird sie erwärmt, so geht sie namentlich bei Anwesenheit starker Säuren, wie Schwefelsäure, in Phosphorsäure über, wird sie geglühet, so verwandelt sie sich unter Wasserabgabe in Metaphosphorsäure. Sie ist eine vierbasische Säure, bildet saure und neutrale Salze, Hydropyrophosphate und Pyrophosphate, meistens zusammengesetzt nach den Formeln:

$H_2\overset{\prime}{M}_2P_2O_7$ = saures Pyrophosphat,
$\overset{\prime\prime}{M}_2P_2O_7$ = neutrales Pyrophosphat.

Die Salze entstehen beim Erhitzen neutraler Orthophosphate, oder beim Sättigen der Säurelösung mit Metallhydroxyden. Die Alkalipyrophosphate sind in Wasser löslich, die übrigen Salze darin unlöslich, aber in Säuren löslich. Ihre wässrigen Lösungen bleiben beim Aufbewahren und Erhitzen unverändert, werden aber nach Zusatz von Säuren, ebenso wie saure Lösungen von Pyrophosphaten, in Phosphatlösungen verwandelt. Dieselbe Umwandlung erleiden Pyrophosphate beim Schmelzen mit Alkalihydroxyd. Ins Blut gebracht wirken Pyrophosphate giftig (Gamgee).

Wie Orthophosphorsäure coagulirt Pyrophosphorsäure Eiweiss nicht, fällt Bariumchloridlösung nicht. Zum Unterschiede aber von Orthophosphorsäure fällt aus der wässrigen Lösung der Pyrophosphate Silbernitrat weisses Silberpyrophosphat, eine Mischung von Magnesiumsulfat, Ammoniak und Ammoniumchlorid weisses Magnesiumpyrophosphat, das sich sowohl im Ueberschuss von Magnesiumsulfat, als im Ueberschuss von Pyrophosphat löst, beim Kochen dieser Lösung aber bleibend ausgeschieden wird; ferner giebt Ammoniummolybdat in salpetersaurer Lösung pyrophosphorsaurer Salze erst nach längerem Kochen einen Niederschlag von gelbem Ammoniumphosphormolybdat, weil die Salpetersäure die Pyrophosphate erst in Siedhitze in Phosphate umwandeln muss.

3) Metaphosphorsäure, HPO_3, $= OH.O.PO$. Auch diese Säure kommt in der Natur nicht vor, bildet sich vorübergehend beim Lösen von Phosphorpentoxyd in kaltem Wasser ($P_2O_5 + H_2O = 2\,HPO_3$), beim Zerfliessen desselben in feuchter Luft, beim Erhitzen der Ortho- und Pyro-Phosphorsäure bis zum Rothglühen unter Wasserabgabe:

$$H_3PO_4 = H_2O + HPO_3;$$
$$H_4P_2O_7 = H_2O + 2\,HPO_3;$$

sie entsteht beim Erhitzen von Orthophosphorsäure mit nicht wenig Phosphoroxychlorid in Röhren eingeschlossen auf 170°, oder mit Phosphorchlorür im Wasserbade neben anderen Zersetzungsproducten, ferner wenn krystallisirte phosphorige Säure mit Brom in Glasröhren eingeschmolzen erhitzt wird ($H_3PO_3 + Br_2 = HPO_3 + 2\,HBr$) (Gustavson). Saure Orthophosphate geben beim Glühen Metaphosphate; Natriummetaphosphat hinterbleibt, wenn man das sogenannte Phosphorsalz, Ammonnatriumphosphat, stark glühet ($NaNH_4HPO_4 = NaPO_3 + H_2O + NH_3$); aus diesem Natriumsalz ist wie aus dem Natriumpyrophosphat ein Bleisalz darzustellen, aus dem Bleimetaphosphat die Metaphosphorsäure zu gewinnen, wie aus dem Bleipyrophosphat die Pyrophosphorsäure.

Metaphosphorsäure ist eine glasartige, durchsichtige, doch biegsame und klebende Masse, die sehr sauer schmeckt, beim Erwärmen schmilzt, in sehr hoher Temperatur verdampft, an der Luft zerfliesst, in Wasser löslich ist. In ihrer wässrigen Lösung wird sie langsam, beim Erhitzen rascher unter Wasseraufnahme in Orthophosphorsäure verwandelt, ohne dass erst Pyrophosphorsäure entsteht. Sie ist der Hauptbestandtheil der früher mehr als jetzt als Arzneimittel, namentlich zu Pillenmassen verwendeten

Glasigen oder trocknen Phosphorsäure, Acidum phosphoricum glaciale s. siccum. Die Pharm. germ. hat dies Präparat gar nicht aufgenommen, gestattet vielmehr auf ⅕ Th. abgedampfte officinelle 20procentige Phosphorsäure, also wasserfreie Orthophosphorsäure, statt dessen zu dispensiren. Das Präparat wird durch Eindampfen von Phosphorsäure und Erhitzen derselben bis zum Glühen dargestellt, enthält je nach Stärke und Dauer des Glühens neben Metaphosphorsäure mehr oder weniger Pyrophosphorsäure, je stärker geglühet ist, um so mehr Metaphosphorsäure. Es kann dazu aber nur eine aus Knochenasche dargestellte Phosphorsäure verwendet werden, die etwas Calcium- und Magnesiumsalz enthält, denn nur solche giebt eine haltbar harte glasige Phosphorsäure (Otto, Brescius). Solche aus Knochenasche dargestellte Phosphorsäure wird zuerst in einer Porcellanschale bis zur Syrupconsistenz eingedampft, dann in einem bedeckten Platingefässe so lange erhitzt, bis sie ruhig fliesst, keinen Wasserdampf mehr entwickelt und ein herausgenommener Tropfen auf einem Platinblech sogleich zu einer abspringenden, glasähnlichen Masse erstarrt.

Es darf die Phosphorsäure nicht in silbernen oder thönernen Gefässen erhitzt und geglühet werden, da sie von ihr angegriffen werden.

Das Präparat ist eine farblose, harte, durchsichtige, glasige Masse, die, wenn nicht zu stark und lange geglühet, sehr sauer schmeckt, sonst erst allmälig sauer schmeckt, sich wie Eis pulvern lässt, an der Luft zerfliesst, in Wasser und Weingeist löslich ist. Es enthält stets etwas Calcium- und Magnesiumsalz, die aus ihrer wässrigen Lösung durch überschüssiges Ammoniak gefällt werden, die Mischung also trüben. Zuweilen erscheint es in haltbaren viereckigen Stücken oder Stangen im Handel, enthält dann meistens Natriummetaphosphat beigemengt; ein amerikanisches Präparat enthielt von letzterem 23 bis 30·8 Proc. Zur Prüfung auf Natriumsalz wird ihre wässrige Lösung mit Bleiacetat vermischt, das niedergefallene Bleimetaphosphat abfiltrirt, das Filtrat mit Wasserstoffsulfid gesättigt, das ausgeschiedene Bleisulfid abfiltrirt, das Filtrat zur Trockne verdampft; bleibt ein Rückstand, der nach dem Glühen in eine Flamme gebracht diese gelb färbt, so ist auf Natriumsalz zu schliessen.

Metaphosphorsäure ist eine einbasische Säure, bildet neutrale Salze, Metaphosphate. Sie entstehen ausser beim Erhitzen saurer Phosphate beim Sättigen der Säurelösung mit Metallhydroxyden, werden meistens bei längerem Kochen mit Wasser in saure Phosphate verwandelt. Sie existiren nach Untersuchungen von Graham, Madrell, Fleitmann und Henneberg und H. Rose in fünf verschiedenen Modificationen, die alle einer gleich zusammengesetzten Säure entsprechen, sich aber von einander durch ihr Molekulargewicht unterscheiden, theilweis polymere Verbindungen sind. Die Metaphosphate, = Monometaphosphate, sind einfache Salze, die Di-, Tri-, Tetra- und Hexametaphosphate zum Theil auch Doppelsalze, z. B.

$NaPO_3$. $K_2(PO_3)_2$. $BaNa(PO_3)_3$. $CuNa_2(PO_3)_4$. $Na_6(PO_3)_6$.

Zum Unterschiede von Ortho- und Pyrophosphorsäure coagulirt Metaphosphorsäure, ebenso eine mit Essigsäure vermischte wässrige Lösung von Metaphosphaten, Eiweiss, nur Metaphosphorsäure fällt auch direct Bariumchloridlösung. Mit Ammoniak genau neutralisirte Metaphosphorsäurelösung wird durch Silbernitrat weiss gefällt; eine Mischung von Magnesiumsulfat, Ammoniak und Ammoniumchlorid erzeugt einen weissen, flockigen, zu einer zähen, fadenziehenden Masse sich vereinigenden, in vielem Wasser löslichen Niederschlag, und Ammoniummolybdat in salpetersaurer Lösung giebt erst bei längerem Erhitzen nach Umwandlung der Metaphosphorsäure in Phosphorsäure gelbes Ammoniumphosphormolybdat.

Quantitative Bestimmung der Phosphorsäure. Ist freie Phosphorsäure zu bestimmen, so wird eine abgewogene Menge ihrer Lösung, welche andere feuerbeständige Säuren, auch Schwefelsäure, Salzsäure, Metallsulfate, Metallchloride, Thonerde- und Eisenoxydsalze nicht enthalten darf, in einem Glaskolben mit wenigstens 8 mal so viel reinem gekörnten Zinn versetzt, als etwa Phosphorsäure darin ist, dazu das 8fache des Zinns an concentrirter Salpetersäure gefügt, das Ganze 5 bis 6 Stunden erwärmt; darauf wird die geklärte Lösung vom Ungelösten abgegossen, dieses durch Auf- und Abgiessen von Wasser ausgewaschen, abfiltrirt, getrocknet, in einem Tiegel geglühet, das Gewicht genau bestimmt. Das Zinn wird durch die Salpetersäure in Metazinnsäure, diese durchs Glühen in Zinnoxyd verwandelt, von dem ein Theil sich mit der vorhandenen Phosphorsäure zu Zinnoxydphosphat verbindet, ein anderer unverändert bleibt; Beide lösen sich in Salpetersäure nicht. Wägt nun der Glührückstand von 100 Th. Zinn mehr als 127·12 Th., also mehr als die daraus entstehen könnende Menge Zinnoxyd, so drückt dieses Mehrgewicht die Menge Phosphorpentoxyd aus, welche als Phosphorsäure in der abgewogenen Menge Lösung enthalten war; 100 Th. $P_2O_5 = 138{\cdot}02$ Th. H_3PO_4 (Reissig).

Genauer wird das Resultat ausfallen, wenn man das Ungelöste in einem Platingefässe mit sehr wenig concentrirter Kalilauge digerirt und dadurch Kaliummetastannat und Kaliumphosphat bildet, welche sich in heissem Wasser lösen. Wird diese Lösung mit Wasser auf etwa 900 cbcm verdünnt, mit Wasserstoffsulfidgas gesättigt, und mit wenig gelbem Ammoniumsulfid gemischt, dann dazu bis zur schwach sauren Reaction Essigsäure gesetzt, so scheidet sich alles Zinn als Sulfid aus, während Kaliumphosphat gelöst bleibt. Wird nun das Ganze genau auf 1000 g mit Wasser verdünnt 12 bis 16 Stunden zum Klären hingestellt und darnach ein Theil der Lösung abfiltrirt, so lässt sich leicht berechnen, ein wie grosser Theil der Gesammtlösung derselbe ist; denn das ergiebt sich aus der Ueberlegung, dass die Gesammtflüssigkeit 1000 g weniger dem Gewicht des Zinnsulfids ist, welches man genau aus der Menge des ursprünglich angewandten Zinns berechnen, oder auch direct bestimmen kann. Der abfiltrirte Theil sammt dem beim Auswaschen des Filters erhaltenen Waschwassers wird bis auf einen kleinen Rest abgedampft, daraus die Phosphorsäure als Ammonmagnesiumphosphat in nachstehender Weise gefällt, und aus dem daraus darzustellenden Magnesiumpyrophosphat die Menge der Phosphorsäure berechnet (Fresenius). Diese Methode giebt auch genaue Resultate bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefelsäure, Salzsäure und deren Salze, auch bei Bestimmung der Phosphorsäure in Phosphaten, die in Salpetersäure löslich sind, z. B. bei Phosphorsäurebestimmung in Knochenasche.

Ist Phosphorsäure in wässriger Lösung von Alkaliphosphaten zu bestimmen, so wird zu einer abgewogenen Menge der neutralen, oder schwach ammoniakalisch zu machenden Lösung Magnesiamixtur*) gesetzt und die Mischung 3 bis 4 Stunden stehen gelassen. Darnach ist alle Phosphorsäure als weisses, krystallinisches Ammonmagnesiumphosphat, NH_4MgPO_4, $6\,H_2O$, ausgeschieden. Es wird abfiltrirt, mit ammoniakhaltigem Wasser (1 : 3) gewaschen, bis einige Tropfen des Filtrats mit Salpetersäure und etwas Silbernitrat vermischt nicht mehr getrübt werden. Dann wird der Niederschlag getrocknet, in einem vorher gewogenen Porcellantiegel erhitzt, zuletzt stark geglühet, dadurch in Magnesiumpyrophosphat, $Mg_2P_2O_7$, verwandelt, aus dessen Gewicht sich die Menge der Phosphorsäure berechnen lässt: 100 Th. Magnesiumpyrophosphat = 88·59 Th. Phosphorsäure, H_3PO_4, oder 64·28 Th. Phosphorpentoxyd, P_2O_5.

Ist Phosphorsäure in saurer Lösung von in Wasser unlöslichen Erdalkali- und Erdmetallphosphaten zu bestimmen, aus der bei Anwendung der ammoniakalischen Magnesiamixtur schon durch Ammoniak die Phosphate gefällt werden würden, so muss die Phosphorsäure erst in Ammoniumphosphormolybdat umgewandelt, aus diesem Magnesiumphosphat dargestellt werden. Zu der mässig erwärmten Lösung einer gewogenen Menge Phosphate in Salpetersäure wird soviel Ammoniummolybdatlösung*) gesetzt, dass auf 0·1 g Phosphorsäure etwa 80 cbcm der Lösung kommen. Die Mischung bleibt erst 6 Stunden bei 50°, dann noch 12 Stunden ohne Erwärmung stehen; dann ist im ausgeschiedenen gelben Niederschlag alle Phosphorsäure der Lösung als Ammoniumphosphormolybdat, wenn sie nicht zu viel Salzsäure, oder Ammoniumoxalat und Ammoniumcitrat gleichzeitig enthielt. Wegen wechselnder Zusammensetzung des Niederschlags kann sein Phosphorsäuregehalt nicht direct aus seinem Gewicht bestimmt werden, sondern er muss nach dem Abwaschen mit verdünnter Lösung von Ammoniummolybdat in erwärmter, verdünnter Ammoniaklösung aufgelöst werden, und aus dieser Lösung wird nach dem Erkalten mit Magnesiamixtur die Phosphorsäure als Ammonmagnesiumphosphat gefällt. Dieser Niederschlag wird dann, wie oben angegeben, in Magnesiumpyrophosphat verwandelt und aus seinem Gewicht die Menge der Phosphorsäure berechnet.

---

*) 11 g krystallisirtes Magnesiumchlorid, 14 g Ammoniumchlorid, 70 g concentrirte Ammoniaklösung und 130 g Wasser.

Umständlicher ist es Phosphorsäure bei Gegenwart von Magnesia, Kalk, Eisenoxyd und Thonerde, oder in Verbindung mit Eisenoxyd und Thonerde zu bestimmen. Es lässt sich hier das Verfahren von Reissig (s. oben) mit einer Abänderung von Girard anwenden. Man löst die Substanz, welche Chlorverbindungen nicht enthalten darf, in 8 bis 10 Th. Salpetersäure, setzt dazu reines gekörntes Zinn, erwärmt die Mischung 4 bis 5 Stunden lang, trennt den aus Metazinnsäure, Zinnoxyd-, Eisenoxyd- und Aluminiumphosphat bestehenden Niederschlag von der sauren Lösung, zerlegt ihn zur Bestimmung der darin enthaltenen Phosphorsäure mit Kalilauge u. s. w., wie S. 527 beschrieben worden ist, und bestimmt dann die Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat.

Sind Chlorverbindungen gleichzeitig vorhanden, so mischt man nach Bäber erst die saure salpetersaure Lösung der Substanz mit Silbernitrat, filtrirt das ausgeschiedene Silberchlorid ab, fällt aus dem Filtrat das Silber mit Wasserstoffsulfid als Silbersulfid aus, und behandelt es abermals filtrit mit gekörntem Zinn u. s. w.; oder ist die Lösung salzsäurehaltig, so setzt man nach Janowsky Salpetersäure zu, dampft wiederholt mit Salpetersäure versetzt ein; nach sechsmaligem Eindampfen ist die salpetersaure Lösung chlorfrei.

---

*) 150 g Ammoniummolybdat in 1 l Wasser lösen, die Lösung in 1 l käufliche concentrirte Salpetersäure giessen.

Wenn Phosphorsäure in Substanzen zu bestimmen ist, welche Eisenoxyd- und Aluminiumphosphat enthalten, so kocht man die salzsaure Lösung der abgewogenen Verbindungen nach Zusatz von vielem Natriumacetat, fügt noch Eisenchlorid hinzu, um auch die Phosphorsäure anderer etwa vorhandener Salze an Eisenoxyd zu binden, und filtrirt den entstandenen, alle Phosphorsäure als basisches Eisenoxyd- und Aluminiumoxydphosphat enthaltenden Niederschlag ab. Diesen löst man nach Girard in etwas Königswasser, versetzt die durch Verdampfen von Säureüberschuss möglichst befreite Lösung mit überschüssigem Ammoniumsulfid, filtrirt den entstandenen Niederschlag von Eisensulfür und Aluminiumhydroxyd ab, und wäscht ihn erst mit kaltem, dann mit warmem Ammoniumsulfid enthaltenden Wasser ab. Aus dem Gesammtfiltrat, in dem neben Ammoniumsulfid auch Ammoniumphosphat ist, wird die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur als Ammonmagnesiumphosphat gefällt, und aus dem Gewicht des daraus darzustellenden Pyrophosphats die Phosphorsäure berechnet (S. 528).

Es lässt sich Phosphorsäure aus sauren Lösungen der in Wasser unlöslichen Phosphate der Schwermetalle leicht als Ammonmagnesiumphosphat fällen und aus diesem bestimmen, nachdem aus ihnen durch Wasserstoffsulfid die Metalle als Metallsulfide ausgeschieden worden sind. Silberphosphat wird gleich in seiner salpetersauren Lösung durch Salzsäure zersetzt, ebenso Bleiphosphat in seiner mit Weingeist zu versetzenden salpetersauren Lösung mit Schwefelsäure; aus den Filtraten fällt Magnesiamixtur (nach dem Verdunsten des Weingeistes) Ammonmagnesiumphosphat.

Von allen Basen, ausser von Eisen- und Uranyloxyd, ist Phosphorsäure zu trennen und lässt sich bestimmen nach einer von H. Rose angegebenen, von Munroe modificirten Methode: Die heisse Lösung der Phosphorsäureverbindung in möglichst wenig Salpetersäure wird mit Quecksilberoxydulnitrat und wenig Quecksilberoxydnitrat vermischt, darauf mit reiner Natronlauge bis zum Entstehen eines bleibenden rothen Niederschlages versetzt. Dieser aus Quecksilberoxydulphosphat und wenig Quecksilberoxyd bestehende Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet, sorgfältig vom Filter genommen, in einem Porcellantiegel innig mit einer gewogenen Menge Kupferoxyd gemengt, auf das Gemenge schliesslich das Filter gelegt und das Ganze geglüht. Darnach wird es mit wenigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet und bis zum constanten Gewicht ganz gelinde geglüht. Das Quecksilberoxydulphosphat ist dann zersetzt, das Quecksilber verdampft, die Phosphorsäure ist Kupferphosphat geworden; was also Tiegel und zugefügtes Kupferoxyd an Gewicht zugenommen haben, ist Phosphorpentoxyd, P_2O_5, woraus die Menge der Phosphorsäure leicht zu berechnen ist (S. 527).

Die massanalytische Bestimmung der Phosphorsäure ist einfacher als die gewichtsanalytische, giebt dabei sehr genaue Resultate; sie beruht auf Ueberführung der Phosphorsäure in Uranylphosphat mittelst einer titrirter Uransalzlösung, ist 1853 von Leconte empfohlen, hauptsächlich von Neubauer weiter ausgebildet.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure in wässriger Lösung, oder in Lösungen von Alkaliphosphaten, oder in essigsäurehaltigen Lösungen von Erdalkaliphosphaten bei Abwesenheit von Eisenoxyd- und Aluminiumoxydverbindungen, verwendet man eine titrirte Lösung von Uranylacetat. Ihre Verwendung gründet sich darauf, dass Uranylacetat aus den erwähnten Lösungen bei Gegenwart von Essigsäure in Wasser und Essigsäure unlösliches Uranylphosphat, bei Anwesenheit grösserer Mengen von Ammoniumsalzen auch Uranylammoniumphosphat ausscheidet, dass ferner Kaliumferrocyanür beide Niederschläge nicht verändert, aber in Uranylacetatlösung sofort einen rothbraunen Niederschlag erzeugt. Es werden zur Ausführung dieser Methode gebraucht:

a) Eine Lösung von 10·085 g krystallisirtem, nicht verwittertem Natriumphosphat in Wasser zu 1 l verdünnt; die gelöste Menge Natriumphosphat entspricht 2 g Phosphorpentoxyd, also entsprechen 50 cbcm = 0·1 g P_2O_5:

$$\underbrace{Na_2HPO_4, 12H_2O}_{\substack{358\\(10·085)}} + \underbrace{UrO_2(C_2H_3O_2)_2, 3H_2O}_{\substack{444\\(12·507)}} = UrO_2.HPO_4 + 2NaC_2H_3O_2 + 15H_2O.$$

$$\underbrace{2\,Na_2HPO_4, 12\,H_2O}_{\substack{716\\(10\cdot085)}} = \underbrace{P_2O_5}_{\substack{142\\(2)}}.$$

b) Eine Lösung von 100 g krystallisirtem Natriumacetat in 900 cbcm Wasser und Zusatz von Essigsäure bis zu 1 l;

c) Eine frisch bereitete gesättigte wässrige Lösung von Kaliumferrocyanür;

d) Eine Lösung von 34 g krystallisirtem Uranylacetat in Wasser zu 1 l, deren Titer in folgender Weise festgestellt werden muss: 50 cbcm der Natriumphosphatlösung a werden mit 5 cbcm Natriumacetatlösung b vermischt in einem Becherglase im Wasserbade erhitzt und dann aus einer Bürette die Uranylsalzlösung unter Umrühren der Mischung so lange zugesetzt, bis in einem Tropfen der Mischung, welcher mit einem dünnen Glasstab herausgenommen auf eine Porcellanplatte gebracht ist, ein in seine Mitte fallender kleiner Tropfen Kaliumferrocyanürlösung c sogleich deutlich eine rothbraune Zone erzeugt. Dann ist alle gelöste Phosphorsäure in unlösliches Uranylphosphat verwandelt. Darnach berechnet wird die Uranylacetatlösung mit so viel Wasser verdünnt, dass 20 cbcm derselben unter gleichen Verhältnissen diese Reaction hervorrufen, also genau mit dem in 50 cbcm Natriumphosphatlösung enthaltenen 0·1 g P_2O_5 sich zersetzen: 1 cbcm der so titrirten Uranylacetatlösung = 0·005 g P_2O_5.

Es werden 2·5 g der zu bestimmenden Phosphorsäure, Alkali- oder Erdalkaliphosphate in Wasser resp. möglichst wenig Essigsäure gelöst; die Lösung wird mit Wasser zu 100 cbcm verdünnt. Von dieser Lösung werden 20 cbcm in einem Becherglase mit 30 cbcm Wasser und 5 cbcm Natriumacetatlösung vermischt; dann wird die erhitzte Mischung wie vorhin angegeben mit der Uranylacetatlösung versetzt, bis sich in einem Tropfen derselben auf Zusatz von Kaliumferrocyanürlösung die als Endreaction geltende rothbraune Zone zeigt: Jeder bis dahin verbrauchte cbcm Uranylacetatlösung entspricht 0·005 g P_2O_5, wonach die Gesammtmenge von Phosphorsäure in der untersuchten Verbindung leicht zu berechnen ist. Sind z. B. zu 20 cbcm Lösung, = 0·5 g der untersuchten Verbindung, 17·4 cbcm Uranylacetatlösung verbraucht, so entsprechen sie 17·4 × 0·005 = 0·087 g P_2O_5; es enthält die untersuchte Verbindung entsprechend der verbrauchten Anzahl cbcm Uranylacetatlösung 17·4 Procent

P_2O_5 nach der Gleichung 0·5 : 100 = 0·087 : 17·4. Diese 17·4 Procent P_2O_5 entsprechen 24 Proc. H_3PO_4.

In angegebener Weise lässt sich auch Phosphorsäure im Harn bestimmen; man nimmt davon 50 cbcm, berechnet aus den verbrauchten Cubikcentimetern Uranyllösung die Menge des Phosphorpentoxyd, und multiplicirt sie mit 2, um den Procentgehalt des Harns an Phosphorpentoxyd zu haben.

Auch in sauren Lösungen von Erdalkaliphosphaten lässt sich die Phosphorsäure maassanalytisch mit Uranylsalzlösung bestimmen, da sie, wenn nicht von vornherein Essigsäure enthaltend, durch Zusatz von Natriumacetat immer essigsaure Lösungen werden, in Essigsäure das ausfallende Uranylphosphat nicht löslich ist. Doch muss dazu die Uranylsalzlösung nicht auf Natriumphosphat titrirt sein, sondern auf reines Calciumphosphat, denn nach Märcker ist eine geringere Menge Uranylsalzlösung zum Fällen einer gleichen Menge Phosphorsäure aus Calciumsalzlösungen, als aus Alkalisalzlösungen nöthig, weil aus ersteren etwas Calciumphosphat unzersetzt sich neben Uranylphosphat abscheidet. Mit solcher Uranylsalzlösung wird

Phosphorsäure in Superphosphaten bestimmt. Der Werth aller aus Knochenasche, Bakerguano oder Phosphorit dargestellten Superphosphate wird hauptsächlich nach ihrem Gehalt an in Wasser löslicher Phosphorsäure ermessen; es wird nur diese bestimmt, allgemein nach einer von Stohmann angegebenen Methode. Sie gründet sich auf dasselbe Prinzip, wie die vorhergehende Methode von Neubauer, verlangt anstatt einer Uranylacetatlösung eine Uranylnitratlösung anzuwenden, giebt auch wie jene Methode nur für Superphosphate mit geringem Eisenoxyd- und Aluminiumoxydgehalt sichere Resultate. Es werden dazu verwendet:

a) Eine Lösung von Calciumhydrophosphat: 5·45 g bei 110° getrocknetes reines Calciumphosphat, $Ca_3(PO_4)_2$, werden mit 50 bis 60 cbcm Wasser in einem Glaskolben gebracht, dazu 5 g Schwefelsäure gesetzt, die Mischung etwa 2 Stunden digerirt und nach dem Erkalten mit Wasser zu 1 l verdünnt: 1 cbcm dieser Lösung = 0·0025 g P_2O_5:

$$\underbrace{Ca_3(PO_4)_2}_{\substack{310\\(5{\cdot}45)}} + \underbrace{2\,H_2SO_4}_{\substack{196\\(3{\cdot}44)}} = CaH_4(PO_4)_2 + 2\,CaSO_4.$$

$$\underbrace{Ca_3(PO_4)_2}_{\substack{310\\(5{\cdot}45)}} = \underbrace{P_2O_5}_{\substack{142\\(2{\cdot}5)}}.$$

b) Eine Lösung von Natriumacetat in Wasser und Essigsäure wie oben S. 532;

c) Eine Lösung von Uranylnitrat: 22 g schwarzes Uranyloxyd werden in Salpetersäure gelöst; die Lösung wird im Wasserbade zur Trockne verdampft, der möglichst säurefreie Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung nach Zusatz von etwas Natriumacetatlösung filtrirt und das Filtrat mit Wasser zu etwa 1 l verdünnt. Um den Titer der Lösung festzustellen werden 20 cbcm Calciumhydrophosphatlösung a in einem Becherglase erst mit Ammoniak bis zum Eintreten einer schwachen Trübung, darauf mit 5 cbcm Natriumacetatlösung b versetzt; dann wird die Mischung noch mit 20 cbcm Wasser verdünnt im Wasserbade erhitzt und dazu aus einer Bürette so lange Uranylnitratlösung gesetzt, bis in einem Tropfen der Mischung durch Kaliumferrocyanürlösung eine rothbraune Zone erzeugt wird (s. oben). Nach der bis dahin verbrauchten Anzahl cbcm Uranylnitratlösung berechnet wird sie mit so viel Wasser verdünnt, dass 10 cbcm derselben unter gleichen Verhältnissen diese Reaction hervorrufen, also genau mit dem in 20 cbcm Calciumhydrophosphatlösung enthaltenen 0·05 g P_2O_5 sich zersetzen: 1 cbcm der so titrirten Uranylnitratlösung = 0·005 g P_2O_5:

$$\underbrace{CaH_4(PO_4)_2}_{\substack{\| \\ \underbrace{P_2O_5}_{\substack{142\\(5)}}}} + \underbrace{2\,UrO_2(NO_3)_2,\ 6\,H_2O}_{\substack{\| \\ \underbrace{2\,UrO_2\,O}_{\substack{576\\(20{\cdot}3)}}}} + 2\,NaC_2H_3O_2 = \left\{\begin{array}{l} Ca(NO_3)_2 \\ 2\,NaNO_3 \\ 2\,C_2H_4O_2 \\ 12\,H_2O \\ 2\,UrO_2HPO_4. \end{array}\right.$$

Zur Bestimmung der löslichen Phosphorsäure in Superphosphaten werden 20 g derselben in einer Reibschale unter Wasser zerdrückt in eine Literflasche gespült und das Ganze mit so viel Wasser verdünnt, dass es sich noch schütteln lässt. Bei Superphosphaten mit geringem Gehalt an Eisen- und Aluminiumoxydverbindungen wird diese Mischung 2 Stunden hindurch unter häufigem Umschütteln digerirt, dann erkaltet mit Wasser zu 1 l verdünnt und filtrirt, wobei das Volumen des ungelöst gebliebenen Rückstandes bei der späteren Berechnung unberücksichtigt bleibt. Bei Superphosphaten mit etwas grösserem Eisen- und Aluminiumoxydgehalt wird ebenso verfahren, nur findet kein Digeriren der Mischung statt, die Mischung wird vielmehr nach sorgfältigem Umschütteln sogleich abfiltrirt.

25 cbcm dieser Superphosphatlösung werden mit 5 cbcm Natriumacetatlösung und 20 cbcm Wasser in einem Becherglase vermischt; beträgt die hierbei sich ausscheidende Menge Eisenoxyd- oder Aluminiumoxydphosphat nicht über 1 Procent vom Superphosphat, so ergiebt die maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure noch ein genaues Resultat, ist die Menge dieser Phosphate aber grösser, so kann nur eine gewichtsanalytische Bestimmung genaue Resultate geben. Im ersteren Falle wird die Mischung auf etwa 50° erwärmt, dann gleich eine annähernd dem vermutheten Phosphorsäuregehalt entsprechende Menge Uranyllösung aus einer Bürette zugesetzt, die Mischung zum Sieden gebracht und noch so lange Uranyllösung zugesetzt, bis ein Tropfen der Mischung auf einer Porcellanplatte ausgebreitet durch einen in seine Mitte fallenden kleinen Tropfen Kaliumferrocyanürlösung eben rothbraune Färbung zeigt. Dann ist alle Phosphorsäure in Uranylphosphat verwandelt und aus der verbrauchten Menge Uranylnitratlösung die der löslichen Phosphorsäure zu berechnen. Sind z. B. zu 25 cbcm Superphosphatlösung, = 0·5 g Superphosphat, 14 cbcm Uranylnitratlösung verbraucht, so entsprechen sie $14 \times 0{\cdot}005 = 0{\cdot}07$ g P_2O_5; es enthält das untersuchte Superphosphat, entsprechend der verbrauchten Anzahl cbcm Uranylnitratlösung, 14 Procent lösliches Phosphorpentoxyd nach der Gleichung $0{\cdot}5 : 100 = 0{\cdot}07 : 14$. Diese 14 Procent P_2O_5 entsprechen 23·1 Proc. $CaH_4(PO_4)_2$, = 30·52 Proc. $Ca_3(PO_4)_2$.

In Phosphoriten (S. 484) bestimmt man die Phosphorsäure resp. das Calciumphosphat am sichersten mit einer Uransalzlösung, welche auf einen Phosphorit titrirt worden ist, dessen Gehalt an Phosphorsäure vorher gewichtsanalytisch in der S. 528 angegebenen Weise ermittelt worden ist. Die Bestimmung gründet sich auf die Zersetzung des Calciumphosphats mit Schwefelsäure in Calciumhydrophosphat und Calciumsulfat (S. 517), auf die Zersetzung des ersteren in seiner Lösung mit Uranylacetat in Uranylphosphat, Calciumacetat und Essigsäure, sowie auf die Verhinderung der Fällung von Eisenoxydphosphat aus essigsaurer Lösung durch Citronensäure. Es werden dazu gebraucht:

a) Wässrige Citronensäurelösung mittlerer Concentration;

b) Wässrige Ammoniaklösung von 0·96 spec. Gewicht;

c) Eine 5-procentige wässrige Schwefelsäure;

d) Eine Essigsäure enthaltende Natriumacetatlösung, S. 532;

e) Frisch bereitete gesättigte wässrige Kaliumferrocyanürlösung, und etwas gepulvertes Kaliumferrocyanür;

f) Eine Lösung von 34 g krystallisirtem Uranylacetat in 1 l Wasser, dem 16 bis 18 cbcm Essigsäure zugesetzt sind, deren Titer in folgender Weise festgestellt wird: 5 g sehr fein geriebener Phosphorit, dessen Gehalt an Calciumphosphat gewichtsanalytisch ermittelt worden ist, wird in einer Porcellanschale erst mit wenig Schwefelsäure c angerieben, darauf mit mehr Schwefelsäure vermischt; der abzugiessende dünne Brei wird darauf in einen Glaskolben gebracht, der Rückstand abermals mit etwas Schwefelsäure angerieben, der dünne Brei wieder abgegossen und so fortgefahren, bis im Ganzen 100 cbcm Schwefelsäure verbraucht sind und mit ihr aller Phosphorit sehr fein zerrieben im Glaskolben enthalten ist. Die Mischung wird unter öfterem Durchschütteln vier Stunden stehen gelassen, darauf mit Wasser zu 0·25 l verdünnt und filtrirt.

25 cbcm dieses Filtrats, = 0·5 g Phosphorit, werden in einem Becherglase erst mit 10 Tropfen Citronensäurelösung a, darauf mit so viel Ammoniaklösung b vermischt, dass die Mischung stark darnach riecht und in ihr ein weisser Niederschlag von Calciumphosphat entstanden ist. Dann wird sogleich wieder Essigsäure zugetröpfelt, bis die Mischung entschieden sauer und klar geworden ist, endlich werden noch 10 cbcm Natriumacetatlösung d hinzugefügt. Zu dieser Lösung wird nun gleich ohngefähr soviel Uranylacetatlösung aus einer Bürette zufliessen gelassen, als vermuthlich zur Fällung ihrer Phosphorsäure nöthig sein wird. Dann wird das Becherglas mit seinem Inhalt im Wasserbade 5 bis 7 Minuten in siedendem Wasser stehen gelassen, darnach mit einem dünnen Glasstabe ein Tropfen der Mischung herausgenommen, auf eine Porcellanplatte gebracht und genau in seine Mitte mit einem fein ausgezogenen offenen Glasröhrchen ein Tröpfchen Kaliumferrocyanürlösung e gebracht; sobald sich der Rand des Tröpfchens dunkelgelb bis orangebraun färbt, ist das Calciumphosphat des Phosphorits zersetzt, Endreaction eingetreten. Zur Erkennung derselben wird auch ein Tropfen der Mischung direct auf etwas Kaliumferrocyanürpulver gebracht, namentlich wenn der Phosphorit Eisen enthielt: In der ersten

Secunde tritt die Orangefärbung, erst in der zweiten die durchs Eisen veranlasste graublaue Färbung ein. War die Endreaction nicht eingetreten, so wird die Mischung nach weiterem Zusatz von 1 cbcm Uranylsalzlösung wieder 1 bis 2 Minuten im Wasserbade erhitzt und abermals mit Kaliumferrocyanürlösung geprüft. Ist aber die Endreaction eingetreten, so wird nach der bis dahin verbrauchten Menge Uranylacetatlösung berechnet, wie viel Wasser ihr noch zugemischt werden muss, damit 1 cbcm Uranylacetatlösung = 2 Procent Calciumphosphat entspricht. Sind z. B. für die Lösung von 0·5 g Phosphorit mit 58 Proc. Calciumphosphat anstatt 29 cbcm nur 24 cbcm der dargestellten Uranylacetatlösung verbraucht, so müssen zu je 100 cbcm dieser Lösung noch 20·833 cbcm Wasser zugesetzt werden nach der Gleichung 24 : 5 = 100 : 20·833; dann entspricht 1 cbcm dieser Uranylacetatlösung bei Anwendung von 0·5 g Phosphorit = 2 Procent Calciumphosphat ($Ca_3(PO_4)_2$).

Zur Bestimmung des Calciumphosphats in einem Posphorit wird er ebenso wie der zur Titerfeststellung der Uranylacetatlösung verwendete behandelt, die titrirte Uranylsalzlösung dazu genommen. Sind z. B. für die Lösung von 0·5 g Phosphorit bis zum Eintritt der Endreaction 31·8 cbcm Uranylacetatlösung verbraucht, so enthält der Phosphorit 63·6 Proc. Calciumphosphat nach der Gleichung 1 : 2 = 31·8 : 63·6. Diese 63·6 Proc. $Ca_3(PO_4)_2$ entsprechen 29·17 Proc. Phosphorpentoxyd, P_2O_5.

Wenn Pyro- oder Meta-Phosphorsäure oder ihre Salze quantitativ bestimmt werden sollen, so muss ihre Lösung mit Salpetersäure gemischt einige Zeit gekocht werden, damit sie Orthophosphorsäure resp. Orthophosphate werden. Dann wird in dieser Lösung die Phosphorsäure bestimmt und aus ihrer Menge die der Pyro- resp. Meta-Phosphorsäure berechnet. Ebenso werden Phosphor, unterphosphorige Säure, phosphorige Säure und deren Salze durch längeres Erhitzen mit Salpetersäure, oder auch schon durch Zusatz von überschüssigem Chlorwasser, in Phosphorsäure resp. Phosphate übergeführt, und aus der zu bestimmenden Phosphorsäure ihre Menge berechnet:

100 Th. H_3PO_4 = 90·82 Th. $H_4P_2O_7$
81·63 „ HPO_3
83·67 „ H_3PO_3
67·34 „ H_3PO_2
31·66 „ P.

Mit Schwefel bildet Phosphor zwei Reihen von Verbindungen, von denen Schwefelphosphide beim Zusammenbringen von gewöhnlichem Phosphor mit Schwefel in dem ihrer Zusammensetzung entsprechenden Verhältniss unter warmem Wasser, Phosphorsulfide bei gelindem Erhitzen von amorphem Phosphor und gepulvertem Schwefel, oder nach Ramme bei längerem Erhitzen einer Lösung von Schwefel und Phosphor in Kohlenstoffsulfid auf 210° entstehen.

Von Schwefelphosphiden kennt man Schwefeltetraphosphid SP_4, als farblose, schwere, ölige, durchsichtige Flüssigkeit, die bei genügender Abkühlung fein krystallisirt, wie Phosphor riecht, an der Luft raucht, sehr leicht entzündlich ist, und beim Erhitzen mit wasserfreiem Natriumcarbonat sich in eine feste zinnoberrothe Masse verwandelt, die im Wasserstoffgase erhitzt ohne zu schmelzen eine farblose, überdestillirende Flüssigkeit giebt; ferner Schwefeldiphosphid, SP_2, eine dicke, gelbe, widrig riechende Flüssigkeit, die im Dunklen leuchtet, in der Kälte zu einer krystallinischen Masse erstarrt, beim Erhitzen mit Mangansulfid eine gelbgrüne Verbindung bildet, die durch Salzsäure zersetzt ein festes rothgelbes Pulver hinterlässt; letzteres entzündet sich leicht, wird beim Erhitzen im Wasserstoffgase wieder in die flüssige Verbindung übergeführt.

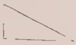
Von Phosphorsulfiden sind bekannt Phosphordisulfid, PS_2 oder P_2S_4, eine in hellgelben, durchsichtigen Krystallnadeln erscheinende Masse, die bei 296 bis 298° schmilzt (Ramme), und Phosphorpentasulfid, P_2S_5, eine hellgelbe, krystallinische, leicht zerreibliche Masse, die bei 274 bis 276° schmilzt, bei 530° unzersetzt siedet (V. und C. Meyer, Ramme); die Phosphorsulfide werden durch Wasser zersetzt.

Keine dieser Verbindungen wird in der Pharmacie gebraucht; Schwefelphosphid bildet sich bei der Nachweisung des Phosphors nach Lipowitz' Methode S. 499; die Schwefelphosphide sind gute Lösungsmittel für Phosphor und Schwefel.

Arsen. Arsenicum.

$\overset{\text{III. V.}}{\text{As}}$. 75.

Arsen ist wie Phosphor ein drei- und fünfwerthiges Element, wenn auch seinen physikalischen Eigenschaften nach ein Metall, doch seinen chemischen Eigenschaften nach ein dem Stickstoff und Phosphor ähnliches Nichtmetall. Namentlich mit dem Phosphor kommt es darin überein, dass sein Molekül aus 4 Atomen besteht. Aus den auch für Arsen anzuführenden Gründen, welche für Phosphor S. 482 angeführt worden sind, ist das Atomgewicht des Arsens 75, sein Moleculargewicht aber 4 × 75 = 300; es entspricht 1 Vol. Arsendampf = 2 Atomen Arsen, und da das Molekül = 2 Vol. Dampf entspricht, so besteht das Molekül aus 4 Atomen:



½ Vol. = 1 Atom.
75.

1 Vol. = 2 Atome.
150.

2 Vol. = 1 Molekül.
300.

Lange bevor Arsen dargestellt war, waren den alten Griechen Arsenverbindungen, und zwar zuerst gelbes und rothes Schwefelarsen bekannt, die sie in der Heilkunde und Malerkunst benutzten und nach Aristoteles σανδαράχη, nach seinem Schüler Theophrast ἀῤῥενικόν oder αρσενικόν nannten. Eine Sauerstoffverbindung des Arsens scheint zuerst Geber im 8. Jahrhundert n. Chr. gekannt, wahrscheinlich beim Rösten des Schwefelarsens erhalten zu haben; im 11. Jahrhundert unterscheidet sie Avicenna als weissen Arsenik vom gelben und rothen, und spricht von ihrer giftigen Wirkung. Weisser Arsenik, noch jetzt die gewöhnlichste Bezeichnung des Arsentrioxyds, war allen abendländischen Alchemisten bekannt. Sie wussten mit ihm Kupfer weiss zu färben und Vielen galt er deshalb als ein Mittel zur Metallveredlung, speciell zur Umwandlung des Kupfers in Silber. Andere hielten ihn für einen dem Schwefel ähnlichen Körper, er sollte selbst grösstentheils aus Schwefel bestehen, oder salzartige Stoffe, Schwefelsäure, Salzsäure enthalten. Erst im 13. Jahrhundert erwähnt Albertus Magnus, dass Arsenik durch Schmelzen mit 2 Th. Seife metallisch werde. In dieser Weise scheint Arsen lange dargestellt zu sein; noch im 17. Jahrhundert schreibt Lemery über seine Gewinnung durch Erhitzen von weissem Arsenik mit Seife und Potasche, erst 1725 erhielt es Henckel durch Sublimation als Arsenkönig, und G. Brandt erklärte es 1733 für ein Halbmetall, den weissen Arsenik für dessen Kalk. Später hielten die Anhänger der phlogistischen Theorie das aus weissem Arsenik zu gewinnende Metall für die Verbindung des ersteren mit Phlogiston; nach dem Sturz der phlogistischen Theorie aber galt der weisse Arsenik als das Oxyd des nunmehr Arsen bezeichneten Elementes.

Arsen ist nicht sehr selten in der Natur, kommt freilich nur im Mineralreich vor, ist in einigen Mineralien in grösserer Menge enthalten, spurenweis sehr verbreitet. Es kommt gediegen vor als Scherbenkobalt, ein in grauen, feinkörnigen, oder dichten Aggregaten, in traubenförmigen und kugeligen Gestalten vorkommendes Mineral, das krummschalig spaltet; häufiger erscheint es mit Schwefel- und anderen Metallen verbunden: Arseneisen oder Arsenikalkies, $Fe As_2$ und $Fe_3 As_4$; Arsenkies oder Misspickel, $Fe_2 As_2 S_2$; Rothnickelkies oder Kupfernickel, $Ni As$; Arsennickelglanz, $Ni_2 As_2 S_2$; Glanzkobalt, $Co_2 As_2 S_2$; Speiskobalt, $(Co Ni Fe) As_2$; Realgar, $As_2 S_2$; Operment oder Auripigment, $As_2 S_3$. Seltener als diese finden sich, durch Oxydation des Arsens gewisser Mineralien entstanden, Arsenblüthe, $As_2 O_3$ und eine Anzahl von arsensauren Salzen: Pharmakolith, $2 Ca H As O_4, 5 H_2 O$; Haidingerit, $Ca H As O_4, H_2 O$; Kobaltblüthe, $Co_3 (As O_4)_2, 8 H_2 O$; Nickelblüthe, $Ni_3 (As O_4)_2, 8 H_2 O$; Strahlerz, $Cu_6 (As O_4)_2 (O H)_6$; Mimetesit, $Pb_5 (As O_4)_3 Cl$; Skorodit, $Fe (As O_4)_2, 4 H_2O$.

Nicht unbedeutende Mengen Arsen sind im natürlich vorkommenden Schwefel, kleinere Mengen fast stets in den Antimonmineralien, den Kupfer- und Schwefelkiesen, dem Bleiglanz, der Zinkblende, in den verschiedenen Eisenerzen, Spuren von Arsen finden sich in den meisten Gesteinen, in Basalten, Steinkohlen, in den verschiedensten Bodenarten. Aus ihnen gelangt es in das Wasser des Bodens, in Quell-, Fluss- und Meerwasser: 1847 fand Will Arsen im Mineralwasser von Rippoldsau im Schwarzwald, auf Arsentrioxyd berechnet in 10 l Wasser dreier verschiedener Quellen 4, 6, und 9 Milligramme, Audouard später in 10 l Mineralwasser von Billecelle, Depart. des Herault 0·24 Mg Arsentrioxyd; Liebig wies Arsen nach im Mineralwasser von Liebenstein, Bunsen im Wasser fast aller Mineralquellen der Renchbäder im badischen Schwarzwalde. Grösser noch als in gewissen Mineralwässern ist der Arsengehalt in ihrem Absatze: Lassaigne fand im Ocher der Mineralquelle Wattweiler im Elsass 2·8, Brawendt in dem der Quelle von Luxeuil 2·772 Proc. Eisenoxydarsenat, Fresenius im Absatz des Kochbrunnens in Wiesbaden 0·0495 bis 1·736 Proc. Arsensäure, Blum und Leddin im Carlsbader Sprudelsteine 0·272 Proc. Arsen, Ludwig im Ocher der Driburger Quelle 0·063 Proc.

Arsentrioxyd; Keller hat es nachgewiesen im Ocher der Ragozki- und Panduren-Quelle in Kissingen, Rammelsberg in dem der Quellen von Alexisbad am Harz, Fischer im Ocher des Wildunger Sauerbrunnens. In 1 Kg Abdampfrückstand des Meerwassers fand Daubru 9 mg Arsen, Otto wies es im Kesselstein aus einem Theekessel nach.

Ob Arsen aus dem Boden in darauf wachsende Pflanzen, aus diesen in damit sich nähernde Thiere übergeht, ist nicht sicher zu sagen; viele Untersuchungen haben ergeben, dass Pflanzen dem Boden kein Arsen entziehen, mehrere Analysen von Pflanzenaschen haben aber einen Arsengehalt derselben ergeben.

Häufig kommt das Arsen in Präparaten vor, die aus arsenhaltigen Mineralien fabricirt wurden, z. B. in der aus Schwefel und Kiesen dargestellten Schwefelsäure, im Antimon des Handels, im käuflichen Zink und Zinkweiss; es findet sich in Präparaten, zu deren Darstellung solche arsenhaltige Fabrikate verwendet werden, z. B. im mit Schwefelsäure aus Knochenasche dargestellten Phosphor, in der Salzsäure; es tritt bei der häufigen gewerblichen Verwendung von Arsenpräparaten in vielen Handelswaaren Arsen auf, z. B. in trocknen Thierhäuten, welche zur Conservirung mit Lösung von arseniger Säure getränkt waren, in nicht genügend gereinigten Anilinfarben, welche mittelst Arsensäure bereitet wurden, in einer grossen Zahl von Farben, die wie Schweinfurter Grün selbst Arsenverbindungen sind, in allen damit gefärbten Zeugen, Ledern, Tapeten, Papieren u. s. w. Bei der grossen Giftigkeit des Arsens und der meisten Arsenverbindungen verdient ein so verbreitetes Vorkommen desselben in allen möglichen, Jedermann zugängigen Substanzen besondere Beachtung.

Das Material zur Gewinnung von Arsen ist selten Scherbenkobalt, der als allerdings nicht ganz reines Arsen in den Handel kommt, sondern Arseneisen, namentlich Arsenkies. Beide geben beim Erhitzen unter Luftabschluss ein Sublimat von Arsen, beim Arseneisen hinterbleibt ein weniger arsenhaltiges Eisen, beim Arsenkies aber Eisensulfür:

$$Fe_3As_4 = Fe_3As_2 + As_2;$$
$$Fe_2As_2S_2 = 2FeS + As_2.$$

Die Erze werden zerkleinert in Thonröhren gebracht, die aussen halb glasirt etwa 1 m lang sind, 32 cm im Durchmesser halten, zu 22 bis 26 Stück reihenweis zu beiden Seiten eines Galeerenofens über einer gemeinschaftlichen Feuerung liegen. In den aus dem Ofen ragenden offenen Enden jeder Röhre steckt die eine Hälfte einer durch spiralförmiges Aufwickeln von Eisenblech verfertigten Röhre von 20 cm Länge. Anfangs werden die Thonröhren gelinde erhitzt; wenn sich aber in den eingesteckten Blechröhren Arsendämpfe zu condensiren beginnen, so werden über das aus den Thonröhren hervorragende Ende derselben thönerne Vorlagen geschoben, die Fugen zwischen Thonröhren und Vorlage verkittet, das Feuer verstärkt und nun die Thonröhren 8 bis 10 Stunden erhitzt. Dabei sublimirt das Arsen in die eingesteckten Blechröhren als eine zusammenhängende, innen krystallinische Masse, die nach dem Erkalten beim Aufbiegen der Blechröhre leicht abspringt, gewöhnlich aus 90 Proc. festem krystallisirten Fliegenstein (Cobaltum) und 10 Procent pulvrigem Arsen besteht. Bei dieser Sublimation ist nicht alles Arsen aus den Erzen zu erhalten, die Rückstände aus den Röhren geben beim Rösten noch etwas Arsentrioxyd.

Seltener wird Arsen aus weissem Arsenik, dem Arsentrioxyd, durch Erhitzen bei Luftabschluss nach Zusatz von 16 bis 20 Proc. Holzkohlenpulver dargestellt ($As_2O_3 + C_2 = As_2 + CO + CO_2$), denn er ist ein theureres Material als Arsenkies und liefert ein mürbes, pulvriges Arsen, dem viel unzersetzt sublimirtes Arsentrioxyd beigemischt ist.

Zur Reinigung des käuflichen Arsens, welches nach einmaliger Sublimation Schwefelarsen und Arsentrioxyd enthalten kann, als Handelswaare ausserdem oft mit Arsenkies, Arseneisen, Schwefeleisen verunreinigt vorkommt, wird es nochmal unter Zusatz von etwas Holzkohlenpulver sublimirt. Man bringt das Gemisch in einen Glaskolben, stellt diesen in einen hessischen Tiegel aufrecht bis zur Hälfte in Sand, erhitzt ihn erst mässig, steckt dann auf den Hals des Kolbens einen nicht ganz schliessenden Kreidestöpsel, stürzt darüber einen zweiten Tiegel und erhitzt nun so lange, bis alles Arsen in den oberen Theil des Glaskolbens sublimirt ist. Hierbei wird das beigemengte Arsentrioxyd durch die Kohle reducirt, das beigemengte Schwefelarsen dampfförmig entweichen oder sich nur im oberen Theil des Glaskolbens verdichten, so dass es hinterher von dem sublimirten Arsen mechanisch getrennt werden kann. Die beigemengten Erze aber bleiben zurück.

Arsen ist eine feste, spröde, bräunlich- bis bläulichgraue, krystallinische Masse, deren Krystalle spitze Rhomboëder bilden und mit denen des Antimons und Tellurs isomorph sind (Mitscherlich). Es hat bei 14° = 5·727 spec. Gewicht (Bettendorf), seine specifische Wärme = 0·083 (Bettendorf und Wüllner); es leitet die Elektricität nicht, ist in Wasser, Weingeist, Aether unlöslich, in vielen heissen fetten Oelen etwas löslich. Beim Erhitzen in offenen Gefässen sublimirt es ohne vorher zu schmelzen, oxydirt sich zum Theil auf Kosten des Sauerstoffs der Luft, ebenso sublimirt es beim Erhitzen in evacuirten Glasröhren ohne Zeichen von Schmelzung (Wittorf); wird es aber unter Druck erhitzt, also z. B. in einer zugeschmolzenen Glasröhre, so schmilzt es bei einer zwischen Schmelztemperatur von Antimon und Silber liegenden Temperatur und bildet nach dem Erkalten eine dichte, krystallinische, stahlgraue, stark glänzende Masse von 5·709 spec. Gew. bei 19° (Landolt, Mallet). Sein Dampf ist citronengelb, riecht widrig nach Knoblauch, doch ist es unentschieden, ob Arsendampf, oder eine aus ihm entstandene niedere Sauerstoffverbindung des Arsens diesen Geruch besitzt; sein spec. Gewicht ist bei 540° = 10·6 (Mitscherlich), bei 860° = 10·2 (Deville und Troost), also auf Wasserstoff = 1 berechnet 153 und 147, im Mittel 150, woraus sich ergiebt, dass sein Molekül aus 4 Atomen besteht (s. oben).

Ausser dem krystallinischen Arsen ist noch amorphes Arsen in zwei allotropischen Modificationen bekannt; sie sind von Bettendorf 1867 untersucht. Wird Arsen in einem schwer schmelzbaren Glasrohr im Wasserstoffgasstrome erhitzt, so setzt sich zunächst der erhitzten Stelle krystallisirtes, in einiger Entfernung aber amorphes schwarzes, glasglänzendes Arsen ab, und noch weiter entfernt zeigt sich ein gelber Rauch, der allmälig dunkelgelb wird und sich schliesslich zu amorphem grauen Arsen condensirt. Das amorphe schwarze, glasglänzende Arsen entsteht namentlich, wenn Arsendampf bei 210 bis 220° sich verdichtet, es scheint der Arsenspiegel zu sein, der bei der Nachweisung des Arsens im Marsh'schen Apparat beim Hindurchleiten von Arsenwasserstoffgas durch ein glühendes Glasrohr erhalten wird. Das amorphe graue, pulvrige Arsen besteht aus mikroskopisch kleinen, perlschnurartig an einander gereihten Kügelchen. Beide Modificationen haben 4·71 spec. Gew. bei 14° und gehen beim Erhitzen auf 360° unter Wärmeentwicklung in die krystallinische Modification über.

Beim Liegen an feuchter Luft überzieht sich Arsen mit einer grauen Schicht und oxydirt sich langsam unter Bildung von Arsentrioxyd; ebenso verhält es sich, wenn es mit Wasser befeuchtet an der Luft liegt, das Arsentrioxyd löst sich dann in Wasser auf. Dieser leichten Oxydation wegen, welche das Arsen auch im thierischen Organismus erleidet, wirkt es wie Arsentrioxyd selbst giftig (s. Arsentrioxyd).

In der Pharmacie wird Arsen unter dem Namen Cobaltum, Fliegenstein, fast nur zur Tödtung von Fliegen abgegeben, allenfalls zur Darstellung von Fliegenwasser zur Fliegentödtung verwendet, sonst zur Darstellung von Präparaten nicht gebraucht. Arsen ist auch gar nicht in der Pharm. germ. aufgenommen. Sonst findet es Verwendung in der Hüttenindustrie zur Extraction des Nickels, zur Darstellung von Realgar und Rauschgelb oder Operment, ferner zur Bereitung von Metalllegirungen, wie Schrot, Weisskupfer, Spiegelmetall.

Zu prüfen ist das Arsen auf beigemengte Kiese und Gesteinsmassen: Sie bleiben beim Erhitzen des Arsens zurück; auf Schwefel: Seine Lösung in Königswasser würde Schwefel als Schwefelsäure enthalten und mit Wasser verdünnt durch Bariumchlorid getrübt werden; auf Eisen: Dieselbe Lösung färbt sich bei einem Eisengehalt mit Kaliumsulfocyanid roth.

Zu erkennen ist Arsen an dem Knoblauchgeruch, den selbst Spuren desselben beim Erhitzen an der Luft entwickeln, den aber auch Arsenverbindungen verbreiten, wenn sie mit Kohle oder Kaliumcyanid gemengt erhitzt werden, die daraus Arsen reduciren. Arsen giebt mit Salpeter ein Gemenge, das beim Entzünden heftig verpufft, mit Kaliumchlorat ein solches, das schon beim Daraufschlagen explodirt. Uebrigens ist Arsen am leichtesten als Arsentrioxyd und Arsensäure zu erkennen, in die es durch Oxydation mittelst Salpetersäure, Königswasser oder eines Gemisches von Kaliumchlorat und Salzsäure leicht übergeführt werden kann, als Arsensäure auch am genauesten quantitativ zu bestimmen (s. unten).

Verbindungen des Arsens. Dass Arsen beim Liegen an der Luft und beim Erhitzen in offenen Gefässen zum Theil Sauerstoff aufnimmt, ist schon oben erwähnt; es verbindet sich mit ihm zu Arsentrioxyd, beim Erhitzen im Sauerstoffgase sogar mit glänzender Lichterscheinung. Salpetersäure und Königswasser oxydiren es lebhaft zu Arsensäure, concentrirte Schwefelsäure aber nur beim Erwärmen zu Trioxyd unter Entwicklung von Schwefeldioxyd; Salzsäure löst es nur bei gleichzeitigem Zutritt von Luft. Im Chlorgase verbrennt es unter Feuererscheinung zu Arsentrichlorid, mit Brom und Jod vereinigt es sich unter Wärmeentwicklung, mit Wasserstoff nur, wenn dieser im Entstehungsmomente mit löslichen Arsenverbindungen, z. B. mit Arsentrioxyd, zusammentrifft, oder gewisse Arsenmetalle, z. B. Zinkarsenid, mit wässriger Schwefelsäure behandelt werden. Mit Schwefel und Phosphor verbindet sich Arsen direct bei Luftabschluss in erhöhter Temperatur. In erhöhter Temperatur bildet Arsen auch mit den meisten Metallen Legirungen, Arsenide, zuweilen sogar unter Feuererscheinung; viele entstehen beim Erhitzen von Arsentrioxyd mit Kohle und dem betreffenden Metall, einige beim Einwirken von Arsenwasserstoffgas auf die Lösungen gewisser Metallsalze; eine Reihe von Hüttenproducten, sogenannte „Speisen", sind Arsenmetalllegirungen, die zur Darstellung anderer Metalle dienen. Beim Glühen in verschlossenen Gefässen werden die arsenreicheren Arsenmetalle in arsenärmere zersetzt, das Arsen entweicht theilweis; beim Glühen an der Luft entweicht das Arsen ganz oder theilweis als Arsentrioxyd, in letzterem Falle bleiben basische Metallarsenate zurück. In Arsenate werden die Arsenmetalle auch durch Zusammenschmelzen mit Salpeter verwandelt, während sie beim Zusammenschmelzen mit Alkalicarbonat nicht zersetzt werden.

Mit Wasserstoff. Es sind zwei Verbindungen des Wasserstoffs mit Arsen bekannt, von denen die eine gasförmig bei der Nachweisung des Arsens im Marsh'schen Apparat (s. unten) mit Wasserstoff gemengt auftritt:

AsH_3 Arsenwasserstoffgas,
As_2H_2 Fester Arsenwasserstoff.

Arsenwasserstoffgas, Wasserstoffarsenidgas, Arsin, AsH_3, in seiner Constitution mit dem Ammoniak übereinstimmend, ist von Scheele 1775 beim Erhitzen von Arsensäurelösung mit Zink, von Proust 1799 beim Einwirken verdünnter Schwefelsäure auf Arsentrioxyd und Zink, oder arsenhaltiges Zink gewonnen:

$$As_2O_3 + 3Zn + 3H_2SO_4 = 2AsH_3 + 3ZnSO_4 + 3H_2O.$$

In der zuletzt angegebenen Weise ist es nicht frei von Wasserstoff zu gewinnen, fast ganz rein aber wird es bei der Zersetzung eines Metallarsenids, z. B. des Zinkarsenids mit verdünnter Schwefelsäure. Man schmilzt gleiche Theile Zink und Arsen mit einander in einem bedeckten Tiegel zusammen, giesst die geschmolzene Masse tropfenweis in kaltes Wasser, bringt einen Theil dieses gekörnten Arsenids, As_2Zn_3, in den für Wasserstoffgasentwicklung beschriebenen Apparat (S. 193), giesst etwa 5 Th. wässrige Schwefelsäure (1 : 3) dazu, leitet das sich entwickelnde Arsenwasserstoffgas durch ein mit Calciumchloridstücken gefülltes Glasrohr und lässt es unter einer mit Quecksilber gefüllten und abgesperrten Glasglocke sich ansammeln:

$$As_2Zn_3 + 3\,H_2SO_4 = 2\,AsH_3 + 3\,ZnSO_4.$$

Ganz rein wird es mittelst verdünnter Schwefelsäure aus Kalium- oder Natriumarsenid entwickelt, die aus wasserstoffhaltigem Arsenwasserstoffgas gewonnen werden können (s. unten). Es bildet sich auch beim Hindurchgehen des galvanischen Stromes durch eine wässrige Lösung des Arsentrioxyds und der Arsensäure (Bloxam), ist in der Luft namentlich von feuchten Zimmern enthalten, in denen mit arsenhaltigen Farben bedeckte Tapeten sind (Fleck, Hamberg), und entsteht hier aus den Farben unter Mitwirkung von Feuchtigkeit bei der Zersetzung ihrer organischen Bindemittel, bei der Schimmel- und Pilzbildung auf den Tapeten.

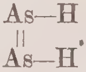
Arsenwasserstoffgas ist farblos, riecht eigenthümlich, widrig, hat 2·695 spec. Gew., wird bei — 40° flüssig, bei — 110° noch nicht fest, ist leicht entzündlich, verbrennt mit bläulicher Flamme zu Wasser und Arsentrioxyd. Wird in die Flamme ein kalter Gegenstand, z. B. ein Porcellanscherben gehalten, so wird sie so weit abgekühlt, dass nur Wasserstoff zu Wasser verbrennt, Arsen aber auf dem Porcellanscherben als schwarzbrauner, glänzender Fleck sich absetzt. Einen ähnlichen Arsenspiegel scheidet das Gas beim Hindurchgehen durch ein nicht zu weites glühendes Glasrohr hinter der glühenden Stelle in der Richtung des Gasstromes ab (Berzelius). An der Farbe seiner Flamme, sowie der Abscheidung von Arsen aus dieser Flamme bei Abkühlung und seiner Zersetzung in Glühhitze wird das Arsenwasserstoffgas erkannt, auch wenn es nur spurenweis in Wasserstoffgas auftritt (s. Nachweisung des Arsens im Marsh'schen Apparat).

Es ist ein äusserst giftig wirkendes Gas, kann in kleinsten Mengen eingeathmet den Tod verursachen; Gehlen verlor 1815 nach Einathmen des Gases sein Leben. Daher ist bei seiner Darstellung die grösseste Vorsicht geboten; es ist der Aufenthalt in mit arsenhaltigen Tapeten beklebten Zimmern gesundheitsgefährlich, ganz abgesehen davon, dass von arsenhaltigen, nicht lackirten Tapeten auch Theile der Arsenfarben sich ablösen, als Staub in die Zimmerluft gelangen, eingeathmet werden und giftig wirken.

In Wasser ist Arsenwasserstoffgas etwas löslich, die Lösung zersetzt sich an der Luft; alle oxydirend wirkenden Substanzen oxydiren seinen Wasserstoff, oft auch sein Arsen. Ein Gemisch von Arsenwasserstoff und überschüssigem Sauerstoff verpufft beim Hindurchschlagen eines elektrischen Funkens, es entstehen Wasser und Arsentrioxyd. Kommt Arsenwasserstoff mit Schwefel zusammen, so werden im zerstreuten Licht langsam, im Sonnenlicht rascher Arsentrisulfid und Wasserstoffsulfid entstehen, von denen letzteres mit weiter zuströmendem Arsenwasserstoffgas dann auch Arsentrisulfid unter Wasserstoffentwicklung bildet (Jones). Beim Ueberleiten über glühendes Kupferoxyd entstehen Kupferarsenid und Wasser, beim Glühen von Zinn, Kalium, Natrium im Gase Metallarsenide und Wasserstoff ($2\,AsH_3 + 3\,Na_2 = 2\,AsNa_3 + 3\,H_2$). Chlor zersetzt es, Wasserstoffchlorid und Arsen oder Arsentrichlorid entstehen; in gleicher Weise, nur weniger energisch, zersetzen es Brom und Jod; wirkt trocknes Arsenwasserstoffgas in der Kälte auf Phosphortrichlorid, so entstehen Wasserstoffchlorid und ein rothbraunes, pulvriges Phosphorarsen, As_2P_2 (Janowsky). Es reducirt gewisse Metallsalzlösungen, scheidet z. B. aus Gold- und Silberlösungen Metalle aus, während Arsentrioxyd sich löst, aus Kupferlösung aber Kupferarsenid:

$$2\,AsH_3 + 4\,AuCl_3 + 3\,H_2O = 2\,Au_2 + As_2O_3 + 12\,HCl.$$
$$2\,AsH_3 + 12\,AgNO_3 + 3\,H_2O = 6\,Ag_2 + As_2O_3 + 12\,HNO_3.$$
$$2\,AsH_3 + 3\,CuSO_4 = As_2Cu_3 + 3\,H_2SO_4.$$

Wird Arsenwasserstoffgas enthaltendes Gas auf ein mit Quecksilberchlorid getränktes Seidenpapier geleitet, so entsteht ein erst gelber, später braungelb werdender Fleck ($2\,AsH_3 + 6\,HgCl_2 = 3\,HgCl_2 + As_2 + 6\,HCl$) (Mayençon und Bergeret).

Fester Arsenwasserstoff, As_2H_2, =  $\begin{array}{c}As{-}H\\ \|\\ As{-}H\end{array}$. Wird aus Arsenwasserstoffgas dargestelltes Natriumarsenid (s. oben) mit Wasser zusammengebracht, so entsteht neben reichlicher Menge Arsenwasserstoffgas auch fester Arsenwasserstoff als braune, sammtartige Masse (Janowsky).

Mit **Chlor**, **Jod**, **Brom** ist Arsen in je einem Verhältniss verbunden bekannt, mit **Fluor** in zwei Verhältnissen, von den Fluorverbindungen ist jedoch nur eine isolirt.

Arsentrichlorid (Arsenchlorür, Arsenikbutter, ätzendes Arseniköl), $AsCl_3$, entsteht stets beim Zusammentreffen von Chlor mit Arsen oder Arsenik, eine chlorreichere Verbindung entsteht nicht. Gepulvertes Arsen verbrennt mit blasser Flamme im Chlorgase, und wird das entstehende flüssige Arsentrichlorid zur Entfernung beigemischten Chlors einige Male über Arsenpulver rectificirt, so wird es rein erhalten. Bequem ist es in der schon 1648 von **Glauber** ausgeführten Weise durch Destillation von weissem Arsenik, Kochsalz und Schwefelsäure zu gewinnen, wobei das aus dem Kochsalz durch Schwefelsäure entwickelte Wasserstoffchlorid auf das Arsentrioxyd einwirkt:

$$As_2O_3 + 6\,HCl = 2\,AsCl_3 + 3\,H_2O.$$

Man erhitzt in einer mit Vorlage verbundenen tubulirten Retorte 40 Th. gepulverten Arsenik und 100 Th. Schwefelsäure, setzt durch den Tubulus geschmolzenes Kochsalz in kleinen Stücken allmälig zu, und reinigt das in der gekühlten Vorlage sich ansammelnde Chlorid durch Rectification. Es muss hierzu deshalb mehr Schwefelsäure angewendet werden, als zur Zersetzung des Kochsalzes nöthig ist, damit diese das gleichzeitig neben Chlorid entstehende Wasser zurückhalten kann.

Arsentrichlorid ist eine farblose, dicke, ölige Flüssigkeit von 2·205 spec. Gew. bei 0°, die bei — 29° noch nicht erstarrt, bei 134° siedet, sehr giftig ist. Es verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur, raucht an der Luft; mit wenig Wasser gemischt bildet es nach einiger Zeit weisses, in sternförmigen Nadeln krystallisirendes **Arsenhydroxylchlorid**, $As(OH)_2Cl$ (**Wallace**), geht aber mit mehr Wasser in Salzsäure und arsenige Säure über. Beim Destilliren solcher Lösungen geht jedoch wieder Arsentrichlorid mit Salzsäure über, woher es kommt, dass beim Destilliren von Kochsalz mit arsenhaltiger Schwefelsäure eine arsenhaltige Salzsäure entsteht, eine arsenhaltige Salzsäure durch Destillation allein nicht arsenfrei wird, und etwas Arsen verloren gehen kann, wenn bei der Untersuchung organischer Stoffe auf Arsenik diese mit Salzsäure allein erwärmt werden. Mit Salzsäure und Kaliumchlorat vermischt und erhitzt wird dagegen Arsenchlorid sich nicht verflüchtigen, weil es in Arsensäure übergeht und diese mit Salzsäure kaum Arsentrichlorid bildet ($3\,AsCl_3 + KClO_3 + 9\,H_2O = 3\,H_3AsO_4 + KCl + 9\,HCl$).

Mit wenig Weingeist, Aether, mit flüchtigen und fetten Oelen lässt sich das Arsentrichlorid mischen; mit trocknem Ammoniakgas vereinigt es sich zu einer festen Verbindung, $(NH_3)_3AsCl_3$ (Wallace), mit Arsenwasserstoff zersetzt es sich dagegen, es entstehen Wasserstoffchlorid und Arsen ($AsCl_3 + AsH_3 = 3\,HCl + As_2$) (Janowsky).

Arsentrijodid, AsJ_3, bildet sich bei gelindem Erwärmen der Elemente unter starker Wärmeentwicklung, am besten wenn Jod in Kohlenstoffsulfid gelöst, und zur schwach erwärmten Lösung so lange gepulvertes Arsen gesetzt wird, bis die Lösung entfärbt ist; wird darnach das Kohlenstoffsulfid abdestillirt, so hinterbleibt es in rothen, glänzenden, hexagonalen Tafeln von 4·39 spec. Gew., die in Weingeist löslich sind, sich sogar aus Weingeist umkrystallisiren lassen. Es ist in kaltem und warmem Wasser unzersetzt löslich, wird aber durch siedendes zersetzt. Eine wässrige Lösung des Arsentrijodids, Liquor superjodüreti arsenici, wurde früher als Heilmittel gegen Krebs angewendet, und nach Wackenroder erhalten, indem man 1 Th. fein gepulvertes Arsen und 6 Th. Jod in 100 Th. warmem Wasser löste, die Lösung bei sehr gelinder Wärme, zuletzt ohne Erwärmung, verdunsten liess und den Rückstand in 2880 Th. Wasser löste.

Arsentribromid, $AsBr_3$, ist wie die vorige Verbindung aus Arsen und Brom zu gewinnen; man setzt zu einer Mischung von 1 Th. Brom und 2 Th. Kohlenstoffsulfid so lange gepulvertes Arsen, bis die gut umzuschüttelnde Lösung farblos ist, fügt dann abwechselnd Brom und Arsenpulver zu, bis sich die Lösung auch bei Ueberschuss von Arsen nicht mehr entfärben will und lässt sie nun freiwillig verdunsten. Es bleibt Arsenbromid in farblosen, eigenthümlich riechenden Krystallen von 3·66 spec. Gew. zurück, die etwas über 20° schmelzen, bei 220° sieden, an der Luft zerfliessen, durch Wasser ähnlich wie Arsentrichlorid zersetzt werden.

Arsentrifluorid, $AsFl_3$, geht beim Destilliren einer Mischung von 5 Th. Flussspath, 4 Th. Arsenik und 10 Th. Schwefelsäure als farblose, stark riechende, bei 63° siedende Flüssigkeit von 2·73 spec. Gew. über, die auf der Haut schmerzhafte Entzündung hervorruft, eiternde Wunden erzeugt. Hierbei zersetzt die Schwefelsäure den Flussspath (Calciumfluorid), es entstehen Calciumsulfat und Wasserstofffluorid, und letzteres giebt mit dem Arsentrioxyd Wasser und Arsentrifluorid ($As_2O_3 + 6\,HFl = 3\,H_2O + 2\,AsFl_3$). Ein Arsenpentafluorid, $AsFl_5$, ist nur in Verbindung mit Kaliumfluorid bekannt.

Mit Sauerstoff. Es sind zwei Oxyde des Arsens bekannt, zwei Säureanhydride, welche mit Wasser zwei Oxysäuren geben, von denen jedoch bisher nur eine isolirt ist:

As_2O_3 oder As_4O_6 Arsentrioxyd	—
As_2O_5 Arsenpentoxyd.	$(OH)_3AsO$ Arsensäure.

Man schliesst auf die Existenz eines dritten Oxydes, eines Arsensuboxydes, das beim Liegen des Arsens an der Luft auf demselben als grauer Ueberzug oder schwarzes Pulver erscheint, schreibt ihm im Dampfzustande auch wohl den Knoblauchgeruch zu, der sich beim Erhitzen des Arsens an der Luft, oder beim Erhitzen einer Arsensauerstoffverbindung auf Kohle, bemerkbar macht. Möglicherweise ist es nur ein Gemenge von Arsen und Arsentrioxyd, in die es sich beim Kochen mit Wasser verwandelt.

Arsentrioxyd, arsenige Säure, weisser Arsenik, As_2O_3 oder As_4O_6, $= O(AsO)_2$, $= O<\begin{smallmatrix}AsO\\ AsO\end{smallmatrix}$, kommt im Handel in schweren glasartigen Stücken als Arsenikglas, in weissen porcellanartigen Stücken, oder als weisses Pulver unter dem Namen Arsenikmehl, Giftmehl, Rattengift vor. Die Pharm. germ. hat es aufgenommen als

Arsenige Säure, Acidum arsenicosum (Arsenicum album). Schon im 11. Jahrhundert ist von Avicenna weisser Arsenik von gelbem und rothem unterschieden, von Basilius Valentinus ist er Hüttenrauch genannt, weil er beim Rösten arsenhaltiger Erze als weisser Rauch auftritt, dieser sich im Ofen wieder verdichtet. Nicht gerade häufig erscheint das Trioxyd als Oxydationsproduct arsenhaltiger Erze als Ueberzug auf denselben, Arsenikblüthe oder Arsenolith, genannt. Es entsteht aus dem Arsen durch Oxydation, beim Erhitzen an der Luft unter Verbreitung eines Knoblauchgeruchs, beim Einwirken von mässigen Mengen nicht zu concentrirter Salpetersäure, doch nicht ohne Arsensäure, beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure neben Schwefeldioxyd; es entsteht aus Arsentrichlorid durch Einwirkung von Wasser, und wird in grösserer Menge hüttenmännisch aus Arsenerzen gewonnen, die entweder lediglich zu diesem Zweck unter Luftzutritt erhitzt werden, wie z. B. Arsenikkies, oder zur Gewinnung von Metallen oder Metallverbindungen dem Röstprocess unterworfen werden, dabei Arsentrioxyd als Nebenproduct im sogenannten Flugstaub liefern, wie z. B. arsenhaltige Kobalterze zur Smaltegewinnung, arsenhaltige Zinnerze zur Zinngewinnung.

Die Oefen, in denen die gepochten arsenhaltigen Erze (Schlieche), oder der mit gewissen Arsenerzen vermischte arsenhaltige Flugstaub geröstet werden, sind niedrige Muffelöfen mit mehreren Zügen, durch welche die Feuerungsgase in den Schornstein entweichen. Von der Muffel selbst führen zwei Canäle in einen gemeinschaftlichen Canal, dieser mündet in einen grösseren Raum, in dem ein Theil des Arsenikdampfes sich condensirt, welcher beim Erhitzen der auf der Muffelsohle 6 bis 10 cm hoch ausgebreiteten Erze bei geregeltem Luftzutritt sich entwickelt. Von diesem Condensationsraume führt noch ein Canal in die untere Kammer eines sogenannten Giftthurmes, der 6 zu je 3 und 3 über einander befindliche und mit einander in Verbindung stehende Kammern enthält. In diesen wird die grösseste Menge des Arseniks als weisses Pulver verdichtet und angesammelt, während das aus den Erzen beim Rösten gleichzeitig entstehende Schwefeldioxydgas durch eine Esse aus dem Thurme in die Luft entweicht. Beim Betriebe des Ofens wird das Feuer so regulirt, dass die Muffel anfangs beinahe rothglühend ist; später wird die Temperatur gemässigt und so erhalten, bis die öfter während des Erhitzens umzurührenden Erze erschöpft sind. Sie werden noch heiss aus der Muffel gezogen und gleich durch neue Erze ersetzt; die abgerösteten aber werden weiter verarbeitet, in Reichenstein in Schlesien auf Gold, in Andreasberg auf Silber, in England in Devonshire und Cornwall auf Zinn, in Blaufarbenwerken auf Smalte u. s. w.

Anstatt der Muffelöfen verwendet man in Freiberg Flammenöfen mit Koaksgasfeuerung, erhitzt in diesen ausser arsenhaltigen Erzen auch arsenhaltigen Flugstaub, der beim Rösten anderer arsenhaltiger Erze gewonnen ist. Ein 4 m langer und 2·8 m breiter Heerd, der 900 Kg Röstgut fasst, wird täglich vier Male beschickt, das sublimirende Arsentrioxyd in 225 m langen Canälen (Giftcanälen) condensirt.

Zur Reinigung des so gewonnenen, gewöhnlich grau erscheinenden Arseniks, zur Umwandlung in Arsenikglas, wird er sublimirt, in gusseiserne Kessel gebracht, auf denen mehrere eiserne, offene, 20 bis 30 cm hohe Cylinder stehen; der oberste Cylinderaufsatz aber ist mit einer Haube bedeckt, aus der ein etwas geneigtes eisernes Rohr in einen Condensationsraum führt. Die eisernen Aufsätze und die Haube werden mittelst Kitt gedichtet, die eisernen Kessel sehr sorgfältig erhitzt, dann tritt Arsenikdampf in die Aufsätze und condensirt sich hier nicht nur, sondern schmilzt durch weitere Einwirkung der Wärme auch gleich zu einer glasartigen Masse zusammen, die nach beendeter Sublimation und dem Erkalten der Kessel aus den leicht abzunehmenden Aufsätzen herausgeschlagen werden kann. Damit der sublimirte Arsenik nicht durch Arsen grau gefärbt wird, ist zu den Schmelzkesseln ein möglichst graphitfreies Eisen zu nehmen, denn der Graphit (Kohle) ist es, der das Trioxyd zu dem mit sublimirenden Arsen reducirt.

Durch Sublimation erhaltener Arsenik ist amorph, erscheint in unregelmässigen, krustenförmigen Stücken von muschligem Bruch, die frisch dargestellt farblos oder schwach gelblich aussehen, wie Glas durchscheinend sind, nicht riechen, aber schwach herbe, metallisch, hinterher süsslich schmecken. Er hat 3·738 spec. Gew.; bei plötzlich einwirkender Hitze oder verstärktem Druck schmilzt er kurz vor seinem Vergasungspunkt (etwa 218°) und erstarrt nach dem Erkalten wieder glasig; sein Dampf ist farb- und geruchlos, hat etwa 13 spec. Gewicht, = 187·7 für Wasserstoff = 1 gesetzt, woraus sich die Molekularformel des Trioxyds nicht As_2O_3, sondern As_4O_6 berechnet. Er löst sich in 25 Th. kaltem, etwa 10 Th. siedendem Wasser, in 94 Th. Alkohol bei 15°. Durch Rösten der Arsenerze erhaltener Arsenik ist ein weisses, geruchloses Pulver; da er leichter einer Verfälschung zugängig ist als der sublimirte, so verlangt die Pharm. germ. mit Recht, dass zu medicinischem Gebrauch nur Arsenik in Stücken verwendet werden soll. Solche Stücke werden allmälig beim Aufbewahren von aussen beginnend und nach innen fortschreitend weiss, undurchsichtig, porcellanartig, zeigen emailleartigen Bruch, weil der anfangs amorphe Arsenik langsam krystallinisch wird.

Man kennt das Arsentrioxyd in zwei Krystallformen, es ist dimorph, zugleich mit Antimontrioxyd isomorph. Die natürlich vorkommende Arsenikblüthe erscheint zuweilen in kleinen regulären Octaëdern oder Tetraëdern; aus einer heiss gesättigten wässrigen Lösung glasigen Trioxyds scheiden sich beim Erkalten kleine Octaëder aus; beim Erkalten einer heissen Lösung von glasigem amorphen Trioxyd in Salzsäure scheidet es sich in etwas grösseren Octaëdern aus, dabei bemerkt man im Dunkeln eine starke Lichtentwicklung, die so lange währt, als noch Krystalle ausscheiden, die beim Erkalten einer heissen, salzsauren Lösung von krystallisirtem Trioxyd nicht bemerkbar ist, also eine die Umwandlung des amorphen Trioxyds in krystallisirtes begleitende Erscheinung ist. Das in Octaëdern krystallisirte Trioxyd hat 3·689 spec. Gew., verdampft beim Erhitzen ohne zu schmelzen, schmilzt jedoch beim Erhitzen unter Druck, und erstarrt nach dem Erkalten zu der amorphen glasigen Modification. Es ist in Wasser und Weingeist weniger löslich als amorphes Trioxyd, bedarf 80 Th. Wasser und 400 Th. Alkohol von 15° zur Lösung.

Wird amorphes Arsentrioxyd in siedender Kalilauge gelöst und die gesättigte Lösung erkalten gelassen, so scheidet sich daraus das Trioxyd in rhombischen Prismen aus (Pasteur). Ebenso krystallisirt hat es zuerst Wöhler in einem Kobaltröstofen, später Ulrich in einem Röstproducte der Rammelsberger Erze und Claudet in Erzgängen bei St. Domingo in Portugal gefunden (Clauderit der Mineralogen).

In beiden Krystallformen erhält man Arsentrioxyd, wenn man amorphes in eine Glasröhre einschmilzt, sie aufrecht zur Hälfte in Sand steckt und sie dann auf 400° erhitzt. Nach dem Erkalten im Sandbade ist im unteren Theil der Röhre Arsenikglas, im mittleren sind rhombische Prismen, im oberen reguläre Octaëder von Trioxyd (Debray).

Arsentrioxyd wird zwar wenig als Heilmittel verwendet, dient zur Darstellung nur eines pharmaceutischen Präparates, wird aber um so mehr als Gift gegen Ungeziefer gebraucht. Es wirkt schon in kleinsten Gaben äusserst giftig auf den Thierorganismus, vielleicht deshalb, weil es die Eigenschaft besitzt, sich mit organischen Stoffen zu verbinden, sie dadurch unfähig zur Verwesung und Fäulniss zu machen, sie aber auch in einen Zustand zu versetzen, in dem sie nicht mehr functioniren können, keine Metamorphosen mehr erleiden, solche aber auch nicht mehr bewirken. Gaben von 6 cg können schon unter Umständen einen Menschen tödten, 12 bis 25 cg werden es fast regelmässig thun, d. h. wenn er nicht durch länger fortgesetzten Genuss kleiner Mengen Arseniks sich an diesen Genuss gleichsam gewöhnt hat. In Tyrol, Steiermark giebt es sogenannte Arsenikesser, die kleine Dosen nehmen, um ein kräftiges Aussehen zu bekommen und ohne Athembeschwerden mit grossen Lasten Berge besteigen zu können; die Arbeiter in Arsenikhütten nehmen nicht selten schliesslich Dosen von mehreren Decigrammen Arsenik, um sich gegen die schädliche Wirkung der Arsenikdämpfe zu schützen. Alle diese Leute gewöhnen sich so sehr an den immerhin schädlichen Genuss, dass sie ohne denselben in Schwächezustände verfallen.

Als Medikament darf Arsenik nach Pharm. germ. nicht über 5 mg pro dosi, und 1 cg pro die dispensirt werden. Bei Gaben von 3 mg drei- bis viermal täglich stellen sich bald Vergiftungserscheinungen ein: die Zunge erscheint vorn geröthet, hinten weiss belegt, die Augen schwellen an, Uebelkeit, Erbrechen, vermehrter Pulsschlag treten ein, bei fortgesetztem Arsengenuss erfolgt Abzehrung, Schwäche, endlich der Tod. Grössere Gaben verursachen Brennen im Magen, heftigen Durst, starkes Erbrechen, der Körper bedeckt sich mit kaltem Schweiss, das Gesicht verzerrt sich, Zuckungen, Ohnmachten treten ein, endlich erfolgt der Tod. Bei der Leichensection sind bei allmäliger Vergiftung Magen und Eingeweide geröthet, sie zeigen Geschwüre, Leber und Nieren fettige Degeneration; bei rasch eingetretenem Tode sind Magen und Eingeweide stark entzündet, auch mit Geschwüren bedeckt, die Magenschleimhaut ist stark entzündet und hellroth gefärbt, namentlich an Stellen, wo sie mit Arsenikstückchen in Berührung gekommen ist. Auffallender Weise sollen starke Arsenikgaben oft Schlaftrunkenheit (coma) verursachen wie Opium, ohne dass die sonstigen Vergiftungserscheinungen hervortreten.

Als Antidot bei Arsenikvergiftungen müssen zunächst solche Stoffe gegeben werden, die als Brechmittel wirken, um den noch nicht ins Blut gegangenen Arsenik aus dem Körper heraus zu schaffen, dann solche, mit denen Arsenik eine im Magen sich nicht auflösende Verbindung eingeht. Früher verwandte man dazu Wasserstoffsulfidwasser, wobei in Wasser und den Säuren des Magens unlösliches Arsentrisulfid entsteht, hatte aber im Ganzen selten Erfolg; 1834 erkannten aber Berthold und Bunsen, dass frisch gefälltes Eisenhydroxyd mit Arsentrioxyd eine unlösliche Verbindung eingehe, auch den Arsenik im Magen unschädlich mache, wenn es frühzeitig gegeben noch feucht gereicht werde. Die Pharm. Boruss. Ed. VI. schrieb vor, zu diesem Zweck ein in Wasser suspendirtes Eisenhydroxyd, Ferrum hydricum in aqua, vorräthig zu halten, das durch Fällung einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid mit Ammoniak, Auswaschen des entstandenen Niederschlags mit Wasser erhalten war; 100 Th. enthielten etwa 5 Th. Eisenhydroxyd suspendirt. 100 g dieser Mischung konnten nach 5 Minuten bei 30° = 27 cg, nach 1 bis 2 Stunden = 40 cg Arsentrioxyd in eine unlösliche Verbindung überführen. Aber Eisenhydroxyd verändert sich bei längerem Stehen unter Wasser, wird dichter, heller gefärbt, vermag sich dann nicht mehr so leicht wie frisch bereitetes mit dem Arsenik zu verbinden, ist folglich als Antidot wenig wirksam. Deshalb ist es nach Fuchs' Vorschlage vorzuziehen, das Eisenhydroxyd erst im Augenblicke des Gebrauchs aus einer Eisenoxydsalzlösung mittelst Magnesia zu fällen und den aus Eisenhydroxyd und Magnesiumhydroxyd bestehenden Niederschlag mit der entstandenen Magnesiumsalzlösung dem Vergifteten zu reichen. Mit Magnesiumhydroxyd vermischtes Eisenhydroxyd verbindet sich nämlich leichter und mit mehr Arsenik als Eisenhydroxyd allein, obgleich Magnesiumhydroxyd selbst sich nur schwer mit ihm vereinigt; es scheint, dass durch Magnesiumhydroxyd das Eisenhydroxyd feiner vertheilt wird und eben deshalb sich leichter und mit mehr Arsenik zu verbinden vermag. Mohr empfahl zur Darstellung dieses Antidotum arsenici, das in Pharm. Boruss. Ed. VII. aufgenommen war, 1 Th. krystallisirtes Eisenchlorid in 16 Th. Wasser zu lösen und die Lösung mit 1 Th. gebrannter Magnesia zu mischen; der Niederschlag war Eisenhydroxyd und Magnesiumhydroxyd, in Lösung blieb Magnesiumchlorid. Die Pharm. germanica schreibt zur Darstellung von

Antidotum arsenici, Gegengift der arsenigen Säure, vor, 60 Th. Liquor ferri sulfurici oxydati (1·317 bis 1·319 spec. Gew., = 17 Th. wasserfreies Eisenoxydsulfat) mit 120 Th. Wasser verdünnt mit 7 Th. Magnesia usta zu mischen, die vorher mit 120 Th. Wasser angerieben waren, und das Gemisch gut umzuschütteln, so dass ein dünner Brei entsteht:

$$\underbrace{Fe(SO_4)_3}_{\substack{400\\(17)}} + \underbrace{3\,MgO}_{\substack{120\\(5)}} + 3\,H_2O = \underbrace{Fe(OH)_6}_{\substack{214\\(9)}} + \underbrace{3\,MgSO_4}_{\substack{360\\(15\cdot3)}}.$$

Zur Zersetzung von 17 g Eisenoxydsulfat brauchen nur 5 g Magnesia genommen zu werden; da 7 g genommen werden, so sind im Niederschlag 9 g Eisenhydroxyd mit 2 g Magnesia (als Hydrat), in Lösung etwa 15 g wasserfrei gedachtes Magnesiumsulfat. Uebrigens verlangt die Pharmacopoe für dieses nur zu jedesmaligem Gebrauch darzustellende Präparat stets 500 g Liquor ferri sulphurici oxydati und 150 g Magnesia usta vorräthig zu halten.

Früher meinte man, feuchtes Eisenhydroxyd, wenn auch gemischt mit Magnesiumhydroxyd, könne nur Arsenik, nicht auch arsenigsaure Salze in unlösliche Verbindungen überführen. Es wurde empfohlen, um auch arsenigsaure Alkalien nach Vergiftungen unschädlich zu machen, diese mit Eisenoxydsalzen umzusetzen, dem damit Vergifteten eine Lösung von Eisenoxydacetat mit darin suspendirtem Eisenhydroxyd zu reichen; es sollte zu diesem Zweck Liquor ferri oxydati acetici cum ferro hydrico vorräthig gehalten werden. Versuche haben aber ergeben, dass auch arsenigsaure Alkalien, selbst Arsenik bei Ueberschuss von Alkalihydroxyd oder Ammoniak, mit frisch gefälltem Eisenhydroxyd unlösliche Verbindungen bilden, dass vielmehr, wenn dem letzteren Essigsäure zugesetzt wird, das Eisenhydroxyd in dem Grade weniger fähig wird Arsenik zu binden, je mehr Essigsäure zugesetzt war (Fehling). Langjährige Erfahrungen bei vorgekommenen Arsenvergiftungen von Menschen und Thieren haben ergeben, dass frisch gefälltes Eisenhydroxyd, ebenso das in obiger Weise dargestellte Gemisch von Eisenhydroxyd und Magnesiumhydroxyd, ein wirksames Antidot gegen Arsenik und arsenigsaure Alkalien ist, wenn es früh genug angewandt wird, bevor das Arsen ins Blut übergegegangen ist.

Durch oxydirend wirkende Stoffe, wie Salpetersäure, Königswasser, Salzsäure und Kaliumchlorat, Chlor bei Gegenwart von Wasser, wird Arsentrioxyd in Arsensäure verwandelt, z. B. mit Salpetersäure unter Entwicklung von Stickstofftrioxyd ($As_2O_3 + 2\,HNO_3 + 2\,H_2O = 2\,H_3AsO_4 + N_2O_3$); auch werden höhere Sauerstoff- oder Chlorverbindungen von Metallen unter Bildung von Arsensäure durch Arsentrioxyd reducirt, z. B. Chromtrioxyd, Kaliumpermanganat; aus Goldchlorid wird Gold ausgeschieden ($3\,As_2O_3 + 4\,AuCl_3 + 15\,H_2O = 2\,Au_2 + 6\,H_3AsO_4 + 12\,HCl$), aus alkalischer Kupferlösung rothes Kupferoxydul ($As_2O_3 + 4\,CuSO_4 + 12\,KOH = 2\,CuO + 2\,K_2HAsO_4 + 4\,K_2SO_4 + 5\,H_2O$), auch wird blaugrünes Kupferhydroxyd durch alkalische Arsentrioxydlösung in rothes Kupferoxydul verwandelt ($As_2O_3 + 4\,Cu(OH)_2 + 1\,KOH = 2\,CuO + 2\,K_2HAsO_4 + 5\,H_2O$).

Durch reducirend wirkende Stoffe wird aus Arsentrioxyd leicht Arsen ausgeschieden, z. B. durch Erhitzen mit Kohle ($2\,As_2O_3 + C_3 = As_4 + 3\,CO_2$), überhaupt mit organischen Stoffen, die beim Erhitzen Kohle geben, durch Erhitzen ferner in Kohlenoxydgas, mit Schwefel, Phosphor, Natrium, Kalium, mit Kaliumcyanid, das dabei zu Kaliumcyanat wird ($As_2O_3 + 3\,KCy = As_2 + 3\,KCyO$). Aus saurer Lösung des Trioxyd fällt Zink das Arsen theilweis, ein Theil entweicht als Arsenwasserstoff, Kupfer fällt daraus aber Kupferarsenid, As_2Cu_5, worauf eine Reinigung der Salzsäure von Arsen beruhet (S. 228). Chlor oder Wasserstoffchlorid verwandeln Arsentrioxyd in Arsentrichlorid. Beim Zuleiten von Wasserstoffchloridgas, ebenso wie beim Lösen von 1 Mol. gepulvertem Arsenik in 1 Mol. siedendem Arsentrichlorid entsteht eine Lösung, die bis zum beginnenden Schäumen erhitzt nach dem Erkalten eine zähe Masse von Arsenoxychlorid oder Arsenylchlorür, AsO.Cl, ist (Wallace).

Arsenige Säure. Sie ist bisher nicht dargestellt, eine wässrige, sauer reagirende Lösung von Arsentrioxyd enthält sie, hinterlässt sie aber beim Verdampfen nicht; es krystallisirt aus siedend gesättigter Lösung beim Erkalten Arsentrioxyd aus. Aber es sind Salze der arsenigen Säure, Arsenite, bekannt, die den Formeln

$$\overset{\prime}{M}_3AsO_3 \text{ und } \overset{\prime}{M}AsO_2$$

entsprechend zusammengesetzt sind. Die Arsenite der ersten Formel heissen Orthoarsenite, die der zweiten Metaarsenite, ausser ihnen sind noch viele Diarsenite, der Formel $\overset{\prime\prime}{M}_2As_2O_5$ entsprechend zusammengesetzt bekannt, die auch als Verbindungen von Ortho- und Metaarseniten aufgefasst werden können. Schliesst man nun aus der Constitution der Salze auf die der Säure, so giebt es zwei nicht zu isolirende arsenige Säuren,

Orthoarsenige Säure, H_3AsO_3, $= (OH)_3As$ und
Metaarsenige Säure, $HAsO_2$, $= OH.AsO$,

von denen die erstere dreibasisch, die zweite einbasisch ist. In Wasser lösliche Alkaliarsenite entstehen beim Lösen von Arsentrioxyd in Alkalihydroxydlösungen, bei gelindem Erhitzen von Trioxyd mit Alkalihydroxyd oder Alkalicarbonaten; in Wasser unlösliche Metallarsenite werden beim Zusammenbringen von Alkaliarsenitlösungen mit Metallsalzlösungen gefällt, sie lösen sich in Säuren; durch oxydirend wirkende Substanzen werden alle Arsenite in arsensaure Salze, Arsenate, verwandelt.

Ausser zu medicinischen Zwecken wird Arsenik als Ratten-

und Mäusegift verwendet, in Preussen unvermischt nur concessionirten Kammerjägern, Privaten stets vermischt abgegeben; die Mischung besteht aus 24 Th. weissem Arsenik, 1 Th. Succus viridis und 1 Th. frisch geglühtem Russ (Fuligo splendens). Er dient ferner als antiseptisches Mittel, z. B. um Thierhäute, Saatweizen, Thierbälge vor Fäulniss, Insecten- und Wurmfrass zu schützen. Erstere werden einfach mit wässriger Lösung von Arsenik getränkt, letztere mit einer Arsenikseife ausgestrichen, die in Frankreich nach folgender Vorschrift dargestellt wird: 32 Th. Arsenik werden mit 12 Th. Potasche und 32 Th. Wasser erhitzt leicht gekocht, zur entstandenen Lösung 32 Th. marmorirte Marseiller Seife gesetzt; die Mischung wird vom Feuer genommen, nach dem Erkalten mit 4 Th. Kalkpulver und 1 Th. mit Weingeist zerriebenem Kampfer vermischt, das Ganze auf einer Porphyrplatte zerrieben. Es wird Arsenik gebraucht zur Darstellung von Malerfarben (Schweinfurter-, Scheele'sches Grün), bei der Glasfabrikation zur Entfärbung, indem er färbende Theile oxydirt, Eisenoxydulsilicat in Eisenoxydsilicat überführt, in der Färberei zu Beizen für Kattundruck, zum Schwarzfärben der Hüte, auch in der Schrotfabrikation.

Zu prüfen ist besonders gepulverter Arsenik auf Gyps, Schwerspath, Kreide: Sie bleiben beim Erhitzen des Arseniks im Glasrohr zurück, während reiner Arsenik sublimirt, bleiben auch in siedendem Wasser und erwärmter Kaliumcarbonatlösung ungelöst; auf Antimonantimonat: Es wird aus einer Lösung des Arseniks in concentrirter Salzsäure beim Uebersättigen mit Ammoniak als weisses Pulver ausscheiden. Arsenik in Stücken kann nicht leicht mit fremden Stoffen verunreinigt vorkommen.

Zu erkennen ist Arsentrioxyd leicht am Knoblauchgeruch, der sich bei seinem Erhitzen auf Kohle in der Löthrohrflamme, aber nicht bei seinem Erhitzen auf Porcellan bemerkbar macht (Unterschied von Arsen); es sublimirt beim Erhitzen in einem, an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhrchen und setzt sich in dessen oberem Theil in kleinen glänzenden Octaëdern an; wird es in dem eng ausgezogenen, zugeschmolzenen Ende eines Glasröhrchens so erhitzt, dass sein Dampf über einen im engeren Theil des Röhrchens befindlichen und zum Glühen erhitzten Kohlensplitter fortgehen muss, so wird es reducirt, im oberen Theil des Röhrchens setzt sich ein braunschwarzer, glänzender Ring von Arsen, ein Arsenspiegel ab; denselben giebt eine Spur von Arsentrioxyd, wenn es mit Kohlenpulver, oder mit gleichen Theilen Natriumcarbonat und Kaliumcyanid, oder mit wasserfreiem Blutlaugensalz gemengt in einem unten zugeschmolzenen Glasröhrchen erhitzt wird; die kleinste Spur Arsentrioxyd entwickelt mit Natriumacetat gemengt (2 : 3) im Glasröhrchen erhitzt sehr widerlich riechende Dämpfe von Kakodyl (Arsendimethyl, $As_2(CH_3)_4$) und Kakodyloxyd (Bunsen).

Aus wässrigen Lösungen des Arsentrioxyds fällen: Wasserstoffsulfid, jedoch erst nach Zusatz von Salzsäure, gelbes Arsentrisulfid, As_2S_3, das in Ammoniumhydrosulfidlösung, Ammoniak, Alkalihydroxydlösung, Ammoniumcarbonat, in Salzsäure nach Zusatz von Kaliumchlorat löslich, in Salzsäure allein unlöslich ist, aus seinen Lösungen in Ammoniumhydrosulfid und Alkalien durch Salzsäure und andere Säuren ausgeschieden wird, das mit Salpeter gemischt in kleinen Mengen in einen glühenden Tiegel eingetragen Kaliumarsenat und Kaliumsulfat giebt, mit Kaliumcyanid gemengt in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt einen Arsenspiegel bildet ($As_2S_3 + 3\,KCy = As_2 + 3\,KCyS$); Kalkwasser im Ueberschuss zugesetzt weisses, in Säuren, ebenso in Ammoniumsalzlösungen lösliches Calciumarsenit, $Ca_2As_2O_5$; Silbernitrat, nach genauem Neutralisiren der Lösung mit Ammoniak, gelbes Silberarsenit, Ag_3AsO_3, das in Salpetersäure, in Ammoniak und Ammoniumsalzen löslich ist, beim Kochen mit Natronlauge sich unter Reduction von Silber und Silberoxydul schwärzt ($2\,Ag_3AsO_3 + 4\,NaOH = H_2O + Ag_2 + Ag_4O + 2\,Na_2HAsO_4$); Kupfersulfat, nach genauem Neutralisiren der Lösung mit Natronlauge, gelbgrünes Kupferarsenit, $Cu_2As_2O_5$, das in Ammoniak und in Natronlauge löslich ist, dessen blaue Lösung in Natronlauge beim Sieden rothes Kupferoxydul ausscheidet ($2\,Cu_2As_2O_5 + 8\,NaOH = 2\,\overline{Cu}O + 2\,Na_2HAsO_4 + Na_4As_2O_5 + 3\,H_2O$); Goldchlorid nach dem Sieden metallisches Gold (S. 556); Zinnchlorür nach Zusatz von nicht wenig concentrirter Salzsäure nach kurzer Zeit, oder gleich beim Sieden graubraunes zinnhaltiges Arsen (S. 228); blankes Kupferblech nach Zusatz von nicht wenig concentrirter Salzsäure graues Kupferarsenid, As_2Cu_5 (Reinsch); Zink, nach dem Ansäuern mit Salzsäure in einem Platingefässe, braunes, flockiges Arsen, das sich locker auf dem Platin absetzt; auch aus erwärmter alkalischer Lösung scheidet Zink unter Entwicklung von Arsenwasserstoff das Arsen aus.

Wird eine salpetersäure- und chlorfreie Lösung von Arsenik oder Arseniten mit gekörntem Zink und wässriger Schwefelsäure (1 : 3) in einen aufrecht stehenden Glaskolben gebracht, dessen Oeffnung mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen ist, in dem ein bis auf den Boden des Kolbens reichender Trichter und ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr steckt, so entwickelt sich Arsenwasserstoff enthaltendes Wasserstoffgas; man leitet es erst durch ein weiteres, mit Calciumchloridstücken gefülltes Glasrohr, dann hierdurch getrocknet durch ein nicht zu weites, etwa 15 bis 18 cm langes Glasrohr, dessen Ende in eine offene umgebogene Spitze ausgeht. Wird diese letzte Glasröhre während der Gasentwicklung an einer Stelle zum Glühen erhitzt, so scheidet sich hinter der erhitzten Stelle ein röthlich brauner, glänzender Arsenspiegel aus; wird das aus der Spitze tretende Gas entzündet, so verbrennt es mit bläulicher Flamme zu Wasser und Arsentrioxyd, von denen letzteres als weisser Rauch entweicht; wird aber etwa in die Mitte der Flamme ein kalter Gegenstand, ein Porcellanscherben gehalten, so wird die Flamme so weit abgekühlt, dass nur noch der Wasserstoff zu Wasser verbrennt, das Arsen sich auf dem Porcellan als brauner, glänzender Fleck abscheidet (Verfahren nach Marsh). Diese Arsenflecken und Arsenspiegel unterscheiden sich von ähnlichen, unter gleichen Verhältnissen aus Antimonwasserstoffgas entstehenden Antimonflecken und Antimonspiegeln durch bestimmte Reactionen, die weiter unten bei der Nachweisung des Arsens in gerichtlichen Fällen angegeben sind.

Zur quantitativen Bestimmung des Arsentrioxyds wird es in Arsensäure übergeführt, aus dieser Ammonmagnesiumarsenat dargestellt, aus dessen Menge die des Trioxyds berechnet (s. Arsensäurebestimmung).

Arsenpentoxyd, Arsensäureanhydrid, Arsensäure, $As_2O_5, = O(AsO_2)_2, = \begin{matrix}AsO\text{—}O\\ AsO\text{—}O\end{matrix}\!>\!O$. Arsen wird beim Erhitzen an der Luft, selbst im Sauerstoffgase, nur zu Arsentrioxyd oxydirt; wird es aber, ebenso wie Trioxyd, mit genügenden Mengen oxydirend wirkenden Stoffen, wie Salpetersäure oder Königswasser erhitzt, so gehen beide in Arsensäure über, die beim Verdampfen der Lösung zurückbleibt und durch Erhitzen bis zur dunklen Rothgluth Arsenpentoxyd wird:

$$2\,H_3AsO_4 = As_2O_5 + 3\,H_2O.$$

Es ist eine weisse, poröse, in feuchter Luft unter Wasseraufnahme langsam zu Arsensäure zerfliessende Masse von 3·734 spec. Gewicht, die beim Erhitzen über Rothgluth schmilzt und sich in Sauerstoff und Trioxyd zersetzt. Es löst sich langsam in Wasser zu

Arsensäure, Arseniksäure, Orthoarsensäure, H_3AsO_4, $= (OH)_3AsO$. Diese von Scheele zuerst 1775 dargestellte Säure ist in der Pharm. germanica nicht aufgenommen, entsteht, wie schon erwähnt, beim Erhitzen von Arsen mit Salpetersäure, von 4 Th. Arsenik und 12 Th. Salpetersäure von 1·25 spec. Gewicht, auch mit einem Gemisch von 1 Th. Salzsäure und 12 Th. Salpetersäure unter Entwicklung von etwas Arsentrichlorid, beim Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung von Trioxyd ($As_2O_3 + 2Cl_2 + 5H_2O = 2H_3AsO_4 + 4HCl$). Wird eine der so erhaltenen Lösungen zur Trockne verdampft, der Rückstand in heissem Wasser gelöst, die filtrirte klare Lösung sehr weit verdampft und darnach stark abgekühlt, so krystallisirt die Arsensäure mit $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, $2(H_3AsO_4), H_2O$ in farblosen, durchsichtigen Krystallen von saurem, metallischem Geschmack, die an der Luft rasch zerfliessen, sich in Wasser leicht und reichlich unter Wärmeaufnahme lösen. Zu technischem Gebrauch, als Ersatz von Weinsäure in den Kattundruckereien, zur Darstellung von Anilinroth u. s. w. kommt sie im Handel als farblose, syrupdicke Lösung vor. Sie ist giftig, wirkt aber weniger energisch als Arsenik, erzeugt in concentrirter Lösung auf der Haut Brandblasen.

Beim Erhitzen auf 100° schmilzt Arsensäure unter Verlust ihres Krystallwassers, bei längerem Erhitzen auf 180° geht sie unter Wasserabgabe in Pyroarsensäure über, die nach dem Erkalten harte, glänzende Krystalle bildet, beim Erhitzen über 200° wird sie unter weiterer plötzlicher Wasserabgabe teigartig und erstarrt beim Erkalten zu weisser, perlmutterglänzender Metaarsensäure:

$$2H_3AsO_4 = H_2O + H_4As_2O_7;$$
$$H_3AsO_4 = H_2O + HAsO_3.$$

Wie die Arsensäure der Orthophosphorsäure in ihrer Zusammensetzung entspricht, so entsprechen diese beiden Säuren der Pyro- und Metaphosphorsäure, unterscheiden sich wesentlich aber dadurch von ihnen, dass sie sich in Wasser nicht unverändert lösen, sondern sogleich Orthoarsensäure werden, dass sie ferner beim Rothglühen Pentoxyd geben.

Beim Destilliren der Arsensäure mit Salzsäure von nicht über 1·04 spec. Gewicht entsteht kein Arsentrichlorid, bei 1·1 spec. Gewicht sind nur Spuren von Arsentrichlorid im Destillat, aber beim Destilliren mit concentrirter Salzsäure geht Arsentrichlorid unter Chlorentwicklung über ($H_3AsO_4 + 5HCl = AsCl_3 + Cl_2 + 4H_2O$) (Mayrhofer).

Durch oxydirend wirkende Stoffe wird Arsensäure nicht verändert, sie wirkt also nicht reducirend auf Chromtrioxyd, Goldchlorid, Metalloxydsalze, entfärbt Kaliumpermanganatlösung nicht (Unterschied von Arsentrioxyd, S. 556); aber durch reducirend wirkende Stoffe, wie Kohle, Kaliumcyanid, wird aus der Arsensäure wie aus Arsentrioxyd Arsen reducirt; Schwefeldioxyd und Wasserstoffsulfid reduciren sie zu arseniger Säure, im ersteren Falle unter Bildung von Schwefelsäure, im letzteren von Schwefel und Arsentrisulfid, das aus der entstandenen arsenigen Säure durch Wasserstoffsulfid gleich entsteht:

$$H_3AsO_4 + SO_2 + H_2O = H_3AsO_3 + H_2SO_4.$$
$$\alpha.\quad H_3AsO_4 + H_2S = H_3AsO_3 + S + H_2O;$$
$$\beta.\quad 2H_3AsO_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 6H_2O.$$

Eisen und Zink lösen sich in Arsensäurelösung unter Entwicklung von reinem Wasserstoffgas, ist aber Schwefelsäure zugegen, so entwickelt sich Arsenwasserstoff enthaltendes Wasserstoffgas.

Arsensäure oder Orthoarsensäure ist wie die Phosphorsäure eine dreibasische Säure, bildet also drei Reihen von Salzen, Hydroarsenate und Arsenate, entsprechend den Formeln

$$\acute{M}H_2AsO_4 \qquad \acute{M}_2HAsO_4 \qquad \acute{M}_3AsO_4.$$

Mehrere Arsenate kommen in der Natur vor (S. 540). Die in Wasser löslichen Alkaliarsenate entstehen beim Neutralisiren von Alkalilösungen oder Alkalicarbonatlösungen mit Arsensäure, bei starkem Glühen von Arsentrioxyd mit wasserfreiem Alkali oder Alkalicarbonat, oder von Arseniten, z. B. von Kaliumarsenit unter Sublimation von Arsen ($5K_2HAsO_3 = 2H_2O + KOH + 3K_3AsO_4 + As_2$); beim Zusammenschmelzen von Arsen, Arsentrioxyd oder Arseniten mit Salpeter, oder Salpeter und Alkalihydroxyd, beim Einwirken oxydirend wirkender Stoffe auf Alkaliarsenite, beim Kochen derselben mit Salpetersäure oder

Königswasser u. s. w. In Wasser unlösliche Metallarsenate fallen beim Zusammentreffen von Alkaliarsenat- und Metallsalzlösungen aus; einige entstehen beim Glühen von Arseniten, z. B. Silberarsenat neben Silber, Silberoxydul und Arsentrioxyd aus dem Silberarsenit ($4\,Ag_3AsO_3 = 2\,Ag_3AsO_4 + Ag_2 + Ag_4O + As_2O_3$).

Die Arsenate sind mit den entsprechenden Phosphaten isomorph, haben event. gleichen Krystallwassergehalt, sind wie die Säure giftig. Die Pyroarsensäure ist vierbasisch, die Metaarsensäure einbasisch, entsprechend der Pyro- und Metaphosphorsäure zusammengesetzt, ihre Salze, Pyro- und Metaarsenate, entsprechen den Formeln

$$\overset{\prime}{M}_4As_2O_7 \qquad \overset{\prime}{M}AsO_3.$$

Bei vorsichtigem Erhitzen neutraler und saurer Alkaliarsenate, z. B. des neutralen und sauren Natriumarsenats entstehen unter Wasserabgabe Natriumpyroarsenat und Natriummetaarsenat:

$$2\,Na_2HAsO_4 = Na_4As_2O_7 + H_2O;$$
$$NaH_2AsO_4 = NaAsO_3 + H_2O;$$

allein beide Salze existiren, wie alle Pyro- und Metaarsenate, nur fest, in Wasser nehmen sie dieses gleich auf und lösen sich als Arsenate (Unterschied von Pyro- und Metaphosphaten).

Zu medicinischen Zwecken finden Arsensäure und Arsenate keine Verwendung; aber in grösserer Menge hat die Säure Anwendung gefunden zur Darstellung gewisser rother Anilinfarben, die jedoch bei sorgfältiger Reinigung nicht arsenhaltig sind, dann als Ersatz für Weinsäure im Zeugdruck.

Zu erkennen sind Arsenpentoxyd und Arsensäure im festen Zustande wie Arsentrioxyd an dem Knoblauchgeruch beim Erhitzen auf Kohle in der Löthrohrflamme, an der Reduction zu Arsen beim Erhitzen mit Kohle, Kaliumcyanid oder wasserfreiem Blutlaugensalz, am Kakodylgeruch beim Erhitzen mit Natriumacetat. Beim Erhitzen im Glasröhrchen schmilzt das Pentoxyd und es sublimirt krystallisirendes Trioxyd unter Sauerstoffentwicklung. Aus wässriger Lösung von Arsensäure oder Arsenaten fällen Wasserstoffsulfid, jedoch erst allmälig nach Zusatz von Salzsäure und beim Erwärmen auf 60 bis 80°, gelbes Arsentrisulfid neben Schwefel, der Niederschlag ist in Ammoniumhydrosulfid, Alkalien, Salzsäure mit Zusatz von Kaliumchlorat löslich, wegen des beigemengten Schwefels aber nur schwer in Ammoniak löslich; Kalkwasser im Ueberschuss zur Säure, oder

Calciumchlorid zu Arsenatlösung gesetzt weisses in Säuren und Ammoniumsalzlösungen lösliches Calciumarsenat, $Ca_3(AsO_4)_2$; Silbernitrat, nach genauem Neutralisiren der Lösung mit Ammoniak, rothbraunes Silberarsenat, Ag_3AsO_4, das in Salpetersäure und Ammoniak löslich ist, beim Kochen mit Natronlauge sich nicht schwärzt; Kupfersulfat, nach genauem Neutralisiren mit Natronlauge, blaugrünes Kupferarsenat, das in Ammoniak löslich ist, beim Kochen mit Natronlauge nicht in Kupferoxydul übergeht; blankes Kupferblech, nach Zusatz von nicht zu wenig concentrirter Salzsäure, graues Kupferarsenid, As_2Cu_5. Im Marsh'schen Apparat entwickelt eine salpetersäure- und chlorfreie Lösung von Arsensäure und Arsenaten ebenso Arsenwasserstoffgas, wie Arsentrioxyd und Arsenite (S. 560).

Zur Unterscheidung der Arsensäure und der Arsenate von Arsentrioxyd und den Arseniten dienen ihre Reactionen mit Silbernitrat und Kupfersulfat, ferner, dass Arsensäure Goldchlorid nicht reducirt, Kaliumpermanganatlösung nicht entfärbt, dass selbst eine sehr verdünnte Arsensäure- oder Arsenatlösung mit Magnesiamixtur (S. 528) versetzt gleich, oder nach einigen Stunden einen weissen, krystallinischen Niederschlag von Ammonmagnesiumarsenat, $NH_4MgAsO_4, 6H_2O$, giebt, der in Säuren löslich, in ammoniakhaltigem Wasser unlöslich ist, dass ferner Arsensäure und Arsenate in Salpetersäure gelöst mit Ammoniummolybdat bei gelindem Erwärmen einen gelben Niederschlag geben. Allerdings stimmen diese letzten beiden Reactionen ganz mit denen auf Phosphorsäure und Phosphate überein (S. 523); allein von diesen lassen sich Arsensäure und Arsenate schon durch die Silbernitratreaction unterscheiden, auch dadurch, dass das aus ihren neutralen Lösungen mit Bleiacetat gefällte Bleiarsenat beim Erhitzen auf Kohle nach Knoblauch riechende Dämpfe entwickelt, die unter gleichen Umständen aus Phosphorsäure oder Phosphaten entstandenes Bleiphosphat nicht entwickelt.

Zur quantitativen Bestimmung der Arsensäure, sowie aller Arsenverbindungen, selbst des Arsens, wird aus ihnen das oben genannte Ammonmagnesiumarsenat dargestellt, aus dessen Menge die der Arsensäure, des Arsens und jeder Arsenverbindung berechnet. Ist Arsensäure oder ein Arsenat in wässriger Lösung, so kann sie direct zu dieser Bestimmung gebraucht werden; sind in Wasser unlösliche Arsenate da, so werden sie in Salzsäure oder Salpetersäure gelöst; sind Arsen, Arsentrioxyd, Arsenite, Arsenchlorid zu bestimmen, so muss aus ihnen Arsensäure dargestellt werden, sie werden deshalb mit Salpetersäure übergossen erhitzt; sind Arsensulfide vorhanden, so werden sie mit Königswasser, oder mit Salzsäure unter Zusatz von Kaliumchlorat, oder mit rauchender Salpetersäure behandelt, das Arsen ist als Arsensäure in Lösung. Oder es werden in Wasser unlösliche Arsenate mit Soda, Arsenite und andere Arsenverbindungen mit Soda und Salpeter gemengt in einem Porcellantiegel zusammengeschmolzen, die wässrige Lösung der Schmelze enthält alles Arsen als Natriumarsenat, kann filtrirt und nach dem Neutralisiren mit Salzsäure gleich verwendet werden.

Eine gewogene Menge der Arsenverbindung wird nach einer der angeführten Methode als Arsensäure oder Arsenat in Lösung gebracht, die Lösung in einem Becherglase mit Ammoniak im Ueberschuss vermischt; wird sie hierdurch gefällt oder getrübt, so wird sie filtrirt, das Filter sorgfältig mit Wasser ausgewaschen, das Waschwasser mit dem Filter vereinigt, und zu dem Gesammtfiltrat Magnesiamixtur in nicht zu grosser Menge unter Umrühren gesetzt. Nach 24stündigem Stehen der Mischung wird die stark nach Ammoniak riechende, klare Flüssigkeit vom Niederschlag durch ein vorher bei 105° getrocknetes und genau gewogenes Filter abgegossen, der Niederschlag mit einer kleinen Federfahne sehr sorgfältig von der Wandung und dem Boden des Becherglases abgelöst, mit einem Theil der Flüssigkeit möglichst vollständig aufs Filter gebracht. Dann wird der Niederschlag mit einer Mischung von 1 Th. Salmiakgeist und 3 Th. Wasser so lange gewaschen, bis das Filtrat chlorfrei ist, also mit Salpetersäure und Silbernitrat gemischt klar bleibt. Darauf wird das Filter mit Inhalt genau bei 102 bis 103° getrocknet, und wiederholt gewogen, bis es ein constantes Gewicht zeigt: Gewicht des Filters mit Inhalt ÷ Gewicht des Filters = die Menge des Ammonmagnesiumarsenats, $2(NH_4MgAsO_4), H_2O$, welche vom Arsen der untersuchten Verbindung gebildet war.

Das lange Trocknen und wiederholte Wägen des Niederschlages wird umgangen, wenn man ihn in Magnesiumpyroarsenat überführt und dessen Menge bestimmt (Rose, Wittstein, Pollert). Der trockne Niederschlag wird möglichst gut vom Filter abgerieben in ein Uhrschälchen gebracht, das leere Filter mit Ammoniumnitratlösung getränkt, getrocknet und vorsichtig in einem gewogenen Porcellantiegel verbrannt. Nach dem Erkalten kommt das Ammonmagnesiumarsenat aus dem Uhrschälchen dazu. Der Tiegel wird mit seinem Inhalt erst im Luftbade, dann etwa 2 Stunden im Sandbade auf 130°, dann 1 bis 2 Stunden auf einer erhitzten Eisenplatte noch stärker erhitzt, schliesslich längere Zeit stark über der Gaslampe geglüht. Nach vollständigem Erkalten wird der Tiegel gewogen: Gewicht des Tiegels mit Inhalt ÷ Gewicht des Tiegels = die Menge des erhaltenen Magnesiumpyroarsenats, $Mg_2As_2O_7$. Der Verlust an Arsen, welcher bei raschem Erhitzen des Ammonmagnesiumarsenats entsteht, wird vermieden durch anfänglich schwaches, erst ganz allmälig bis zum Glühen gesteigertes Erhitzen. Aus den erhaltenen Gewichtsmengen des Ammonmagnesiumarsenats und des Magnesiumpyroarsenats berechnet sich die Menge des Arsens oder anderer Arsenverbindungen; es entsprechen

100 Th. $2(NH_4MgAsO_4), H_2O$ = 60·51 Th. As_2O_5
74·73 „ H_3AsO_4
52·11 „ As_2O_3
64·74 „ As_2S_3
39·47 „ As
100 Th. $Mg_2As_2O_7$ = 74·19 „ As_2O_5
91·61 „ H_3AsO_4
63·78 „ As_2O_3
79·35 „ As_2S_3
48·38 „ As.

Aus salpetersauren Lösungen von Arsensäure oder Arsenaten kann die Arsensäure für quantitative Bestimmungen auch vollständig mittelst Ammoniummolybdat in der Siedhitze als gelbes Ammoniumarsenmolybdat gefällt werden, nur dürfen Phosphate oder Kieselsäure nicht gleichzeitig in Lösung sein. Wird der Niederschlag abfiltrirt, mit salpetersäurehaltigem Wasser gewaschen, endlich in Ammoniak gelöst, so lässt sich aus dieser Lösung mit Magnesiamixtur direct Ammonmagnesiumarsenat fällen.

Auch maassanalytisch ist Arsensäure in Lösung mittelst Uranylsalzlösung zu bestimmen, ganz wie die Phosphorsäure (S. 531). Die Methode wurde zuerst von Bödeker 1861 für die Bestimmung der Arsensäure angewandt; sie beruht darauf, dass Arsensäure wie ihre Salze durch Uranylsalzlösung gefällt wird, die Endreaction mit Kaliumferrocyanür zu erkennen ist. Bödeker empfiehlt dazu Uranylnitratlösung zu verwenden, die im Lichte haltbarer als Uranylacetatlösung ist; sie muss etwa 20 g Uranyloxyd im Liter enthalten, möglichst säurefrei sein; sie wird mit reinem Natriumarsenat, oder mit einer abgewogenen Menge Arsentrioxyd titrirt, die durch Kochen mit rauchender Salpetersäure und Verdampfen der überschüssigen Säure in Arsensäure verwandelt ist. Die Ausführung der Bestimmung ist wie die der Phosphorsäure mit Uranylacetatlösung, doch ist das Resultat nur befriedigend, wenn Qualität und Menge des Alkaliarsenats beim Titerstellen der Uranylnitratlösung, und bei ihrer Verwendung zur Bestimmung unbekannter Mengen von Arsensäure annähernd gleich sind.

Mit Schwefel lässt sich Arsen in jedem Verhältniss zusammenschmelzen, aber es sind nur drei Verbindungen bekannt:

$As_2 S_2$ Arsendisulfid,
$As_2 S_3$ Arsentrisulfid,
$As_2 S_5$ Arsenpentasulfid,

von denen keine in der Pharm. germ. aufgenommen ist, die beiden ersten natürlich vorkommen.

Arsendisulfid (Arsensulfür, Rother Arsenik), Arsenicum rubrum, $As_2S_2, = \begin{array}{c} As{=}S \\ | \\ As{=}S \end{array}$. Wurde von den alten Griechen gemeinschaftlich mit gelbem Arsenik *σανδαράχη* genannt, Strabo erwähnt sein Vorkommen in einem Bergwerke in Paphlagonien. Als Realgar findet es sich stellenweis bei Andreasberg am Harz, in einem Dolomit vom St. Gotthardt, in der Lava des Vesuvs; es erscheint als Mineral in rothen, fast durchsichtigen, monoklinen Prismen, giebt orangegelbes Strichpulver, hat 3·5 bis 3·6 spec. Gewicht. Ausser durch Zusammenschmelzen von Arsen mit Schwefel im Verhältniss von etwa 2 : 1 bildet es sich beim Zusammenschmelzen von Arsentrisulfid mit Arsen, sowie von Arsentrioxyd mit Schwefel, ist so gewonnen eine amorphe, rubinrothe, durchsichtige Masse. Für technischen Gebrauch wird es auf den Arsenikhütten seltener durch Erhitzen und Sublimiren eines Gemenges von Arsenkies und Schwefel, als von Arsenkies und Schwefelkies enthaltenden Erzen gewonnen, als rothes Arsenikglas, Arsenikrubin, Rubinschwefel je nach seiner Farbe in den Handel gebracht. Die Erze werden in dem Verhältniss genommen, dass sie etwa 15 Proc. Arsen und 27 Proc. Schwefel enthalten, werden in Galeerenöfen aus neben einander liegenden, hinten geschlossenen Thonröhren mit thönernen Vorlagen, ähnlich wie sie für Arsengewinnung verwendet werden, erhitzt, das sublimirende Product aber wird mit Schwefel zusammengeschmolzen, bis es die gewünschte Farbe besitzt. So dargestellt ist es eine rothe bis braunrothe, an den Kanten durchscheinende, glasige Masse mit fettglänzendem, muschligem Bruch von nicht constanter Zusammensetzung, die beim Erhitzen leicht schmilzt, beim Erkalten nicht krystallisirt, in hoher Temperatur sublimirt, beim Erhitzen an der Luft zu Schwefeldioxyd und Arsentrioxyd verbrennt. Es ist in Wasser, Weingeist, Salzsäure unlöslich, wird durch Salpetersäure, Königswasser zu Arsensäure und Schwefelsäure oxydirt.

Reines Arsendisulfid wirkt nicht giftig, aber da das Handelsproduct fast stets Arsentrioxyd oder Arsen beigemengt enthält, so ist es deshalb giftig. Es wird in der Pharmacie nicht mehr gebraucht, auch nicht mehr wie früher als Malerfarbe verwendet, dient aber in der Feuerwerkerei zur Anfertigung des indischen Weissfeuers (2 Th. Realgar, 24 Th. Salpeter, 7 Th. Schwefelblumen), in der Schrotfabrikation, wobei sich sein Arsen mit Blei, sein Schwefel mit Kupfer verbindet, in der Färberei als Reductionsmittel des in Wasser unlöslichen oxydirten Indigos. Zu erkennen ist Arsendisulfid leicht daran, dass es mit Kaliumcyanid zusammen im Glasrohr erhitzt einen Arsenspiegel giebt.

Arsentrisulfid (Arsensulfid, Gelber Arsenik), Arsenicum citrinum, $As_2S_3, = S(AsS)_2, = \begin{matrix}AsS\\AsS\end{matrix}\!>\!S$. Kommt als Mineral unter dem Namen Operment, Rauschgelb, Auripigmentum am Harz, in der Wallachei und Natolien in goldgelben, monoklinen Prismen, oder in Massen von goldgelben, biegsamen Blättchen von 3·46 spec. Gew. vor. Lässt sich durch Zusammenschmelzen von Arsen und Schwefel im Verhältniss von etwa 3 : 1 als amorphe, gelbe Masse von muschligem Bruch mit orangegelbem Strichpulver erhalten, scheidet sich beim Einleiten von Wasserstoffsulfidgas in eine mit Salzsäure angesäuerte wässrige Lösung von Arsentrioxyd als citronengelber Niederschlag aus. Es wird beim Erhitzen im Glasröhrchen dunkler, schmilzt, verdampft bei etwa 700° unzersetzt und sublimirt; verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit blassgelber Flamme zu Schwefeldioxyd und Arsentrioxyd. Ist in Wasser, Weingeist, Salzsäure unlöslich, verhält sich gegen Salpetersäure, Königswasser wie Arsendisulfid, ist wenn chemisch rein nicht giftig.

Das im Handel vorkommende Operment, gelbe Arsenikglas, Rauschgelb, wird von sehr wechselndem Gehalt an Arsentrisulfid auf den Arsenikhütten durch Zusammenschmelzen von Arsenik mit verschiedenen Mengen Schwefel (oft 7 Th. Arsenikmehl und 1 Th. Schwefel) erhalten. Das Gemenge wird in den zur Raffination des Arseniks gebräuchlichen Schmelzkesseln mit Aufsätzen (S. 551) allmälig bis zur Rothgluth erhitzt, wobei sich die entwickelnden Dämpfe oben in den Aufsätzen verdichten und das Sublimat zu einer glasigen Masse zusammen schmilzt, die sich nach dem Erkalten leicht loslösen lässt. Das käufliche Operment ist citronen-orangegelb, zeigt muschligen Bruch, enthält oft über 90 Proc. Arsenik, wirkt daher so giftig wie dieser selbst; heisses Wasser oder verdünnte Salzsäure entziehen ihm beträchtliche Mengen Arsenik, auf diesen ist es stets zu prüfen.

Arsentrisulfid löst sich in wässriger Ammoniaklösung (S. 559), in heissen Lösungen von Alkalihydroxyden und Alkalicarbonaten, ebenso in Lösungen von Alkalihydrosulfiden und Alkalisulfiden; im ersteren Falle entstehen Alkaliarsenite und Alkalisulfarsenite, in letzterem nur Alkalisulfarsenite; die Sulfarsenite sind theils Orthosulfarsenite, $\overset{\prime}{M}_3 As S_3$, theils Metasulfarsenite, $\overset{\prime}{M} As S_2$, aus ihren Lösungen fällen Säuren das Trisulfid wieder aus, z. B.:

$$\begin{array}{rl} & 2\,As_2S_3 + 4\,KOH = KAsO_2 + 3\,KAsS_2 + 2\,H_2O, \\ \text{Dazu:} & \underline{\qquad\qquad 4\,HCl \qquad\qquad\qquad} \\ & \qquad 2\,As_2S_3 + 4\,KCl + 2\,H_2O. \end{array}$$

$$\begin{array}{rl} & As_2S_3 + 2\,KSH = 2\,KAsS_2 + H_2S, \\ \text{Dazu:} & \underline{\qquad\qquad 2\,HCl \qquad\qquad} \\ & As_2S_3 + 2\,KCl + H_2S. \end{array}$$

$$\begin{array}{rl} & As_2S_3 + 6\,NH_4HS = 2\,(NH_4)_3AsS_3 + 3\,H_2S, \\ \text{Dazu:} & \underline{\qquad\qquad 6\,HCl \qquad\qquad\qquad} \\ & \qquad As_2S_3 + 6\,NH_4Cl + 3\,H_2S. \end{array}$$

Auf Löslichkeit des Arsentrisulfids in Ammoniumhydrosulfid beruht in der Analyse die Trennung des Arsens von Metallen, deren Sulfide weder in Wasser noch in verdünnten Säuren oder Ammoniumhydrosulfid löslich sind.

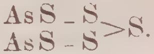
Ausser den Ortho- und Metasulfarseniten sind noch Disulfarsenite, der Formel $\overset{\prime}{M}_4 As_2 S_5$ oder $\overset{\prime\prime}{M}_2 As_2 S_5$ entsprechend zusammengesetzt, bekannt, die aber als Verbindungen der Ortho- und Metasulfarsenite aufgefasst werden können. Aus der Constitution dieser Salze darf man auf die ihrer Säuren, Sulfosäuren, schliessen, auf zwei nicht zu isolirende sulfarsenige Säuren,

Orthosulfarsenige Säure, H_3AsS_3, $= (SH)_3As$ und
Metasulfarsenige Säure, $HAsS_2$, $= SH.AsS$,

von denen die erste dreibasisch, die zweite einbasisch sein muss. In Wasser lösliche Alkali- und Erdalkalisulfarsenite entstehen wie schon oben angegeben beim Lösen von Trisulfid in Alkali- und Erdalkalihydrosulfidlösung, die in Wasser unlöslichen Metallsulfarsenite, meistens Disulfarsenite, durch Wechselzersetzung zwischen löslichen Sulfarseniten und Metallsalzlösungen; letztere sind meistens gefärbte Niederschläge.

Früher wurde Operment als Malerfarbe unter dem Namen Königsgelb verwendet, jetzt nicht mehr; es dient den Orientalen als Enthaarungsmittel, Rhusma, zum Entfernen der Barthaare, wird zu diesem Zwecke pulvrisirt mit gelöschtem Kalk und Wasser zum Brei angerührt, wobei das entstehende Calciumhydrosulfid wirksam ist.

Arsenpentasulfid, As_2S_5, $= S(AsS_2)_2$, $=$



$\begin{matrix} AsS - S \\ AsS - S \end{matrix} > S.$

Ist nur künstlich dargestellt. Ausser beim Zusammenschmelzen von Trisulfid mit Schwefel im berechneten Verhältniss entsteht es durch Einwirkung von Salzsäure auf ein in Wasser lösliches Alkalisulfarsenat, das beim Sättigen einer Alkaliarsenatlösung mit Wasserstoffsulfidgas entsteht, z. B.

$$\begin{array}{rl} 2K_3AsO_4 + 8H_2S = & 2K_3AsS_4 + 8H_2O, \\ \text{Dazu:} & \quad 6HCl \\ \hline & As_2S_5 + 6KCl + 3H_2S. \end{array}$$

Beim Einleiten von Wasserstoffsulfidgas in die wässrige Arsensäurelösung entsteht das Pentasulfid nicht, sondern Arsentrisulfid neben Schwefel (S. 562).

Arsenpentasulfid ist entweder eine gelbe, feste Masse, oder ein citronengelbes Pulver, schmilzt leicht beim Erhitzen, ist bei Luftabschluss erhitzt unzersetzt sublimirbar. Ist in Wasser, Weingeist, Salzsäure unlöslich, verhält sich gegen oxydirend wirkende Stoffe wie Trisulfid; ist ganz rein, nicht giftig.

Arsenpentasulfid löst sich wie Trisulfid in heisser Lösung von Alkalihydroxyden, -hydrosulfiden und -sulfiden; im ersteren Falle entstehen Alkaliarsenate und Alkalisulfarsenate, in letzteren Fällen nur Alkalisulfarsenate; die Sulfarsenate sind theils

Orthosulfarsenate, $\overset{\prime}{M}_3AsS_4$, theils Pyrosulfarsenate, $\overset{\prime}{M}_4As_2S_7$, und Metasulfarsenate, $\overset{\prime}{M}AsS_3$, aus ihren Lösungen fällen Säuren das Pentasulfid wieder aus, z. B. aus Kaliumpyrosulfarsenat:

$$\begin{array}{llll}
 & As_2S_5 + 4KSH = & K_4As_2S_7 & + 2H_2S, \\
\text{Dazu:} & & \underline{4HCl} & \underline{} \\
 & & \overline{As_2S_5} + 4KCl & + 2H_2S.
\end{array}$$

Aus der Constitution dieser Salze darf man auf die ihrer Säuren, der Sulfarsensäuren schliessen und zwar auf

Orthosulfarsensäure, $H_3AsS_4 = (SH)_3AsS$,
Pyrosulfarsensäure, $H_4As_2S_7 = (SH)_4As_2S_3$,
Metasulfarsensäure, $HAsS_3 = (SH)AsS_2$,

welche in Zusammensetzung und Basicität den entsprechenden drei Arsensäuren gleichen (S. 561), aber bisher nicht isolirt werden konnten. Die in Wasser löslichen Alkali- und Erdalkalisulfarsenate entstehen, wie schon angegeben, beim Einleiten von Wasserstoffsulfidgas in eine Alkaliarsenatlösung, beim Lösen von Pentasulfid in Alkali- und Erdalkalihydrosulfidlösung, in letzterer Weise bilden sich meist Pyrosulfarsenate; die in Wasser unlöslichen werden beim Zusammentreffen von löslichen Sulfarsenaten und Metallsalzlösungen meistens als farbige Niederschläge ausgeschieden.

Ausmittelung des Arsens bei gerichtlichen Untersuchungen. Arsen und die meisten Arsenverbindungen wirken auf den Thierorganismus giftig; Arsenik ist dem Publikum trotz aller Beschränkung seines Verkaufs zugängig, ebenso sind es Farben, die entweder wie Schweinfurter Grün selbst giftige Arsenverbindungen sind, oder wie gewisse Anilinfarben mittelst Arsenverbindungen dargestellt und hinterher nicht sorgfältig von Arsen gereinigt worden sind. Weisser Arsenik wird leider nur zu häufig zu Selbstvergiftungen und zu Vergiftungen Anderer verwendet. Sein nicht auffallendes Aeussere, seine Aehnlichkeit mit Zucker, Mehl u. a. Stoffen, seine Geruchlosigkeit, sein geringer Geschmack, seine energische Wirkung bei geringer Menge, lassen ihn dem Verbrecher sehr geeignet zur Erreichung seines Zieles erscheinen. Seine äusseren Eigenschaften gestatten aber auch leicht eine Verwechselung desselben mit unschädlichen weissen Pulvern, wodurch öfter unbeabsichtigte Arsenvergiftungen herbeigeführt werden. Unbeabsichtigte Arsenvergiftungen werden nicht selten durch arsenhaltige Farben veranlasst. Aus Unkenntniss und Leichtsinn werden solche Farben zum Färben von Genussmitteln verwendet, oder von Zeugen, Papieren, Spielwaaren, von denen die Farben sich lösen, in den menschlichen Körper gelangen und giftig wirken können.

Die Fälle, in denen der Chemiker vom Gericht oder von der Polizei zu einer Untersuchung auf Arsen aufgefordert wird, sind nicht selten, die Gegenstände, welche darauf untersucht werden sollen, sehr verschieden: Leichentheile, Mageninhalt, Erbrochenes, Speisen, Getränke, Genussmittel jeglicher Art, gefärbte Papiere, Tapeten, Zeuge, künstliche Blumen u. dgl. werden überreicht, in den meisten Fällen soll die darin enthaltene Menge des aufgefundenen Arsens bestimmt werden. Dem Chemiker liegt es ob, das oft nur in Spuren vorhandene Arsen ohne Verlust aus den Stoffen zu extrahiren, es in reine, wägbare Verbindungen überzuführen, die keinen Zweifel über Gegenwart und Menge des Arsens aufkommen lassen können, und ferner aus denselben Arsen, oder ein Arsenpräparat darzustellen, das als corpus delicti gelten kann. Der Chemiker, welcher solche Untersuchung übernimmt, muss bedenken, dass von dem Ergebniss der Untersuchung oft hauptsächlich der Ausspruch der Geschworenen oder des Gerichts abhängt; er muss sich der Verantwortung, die er damit übernimmt, bewusst sein, also vor Allem in richtiger Weise, mit grösster Umsicht und Sorgfalt arbeiten. Er hat darauf zu achten, dass vor und bei der Untersuchung kein Arsen in die zu prüfenden Stoffe kommen kann, hat bei Ausgrabungen von Leichen sorgfältig ihre Umgebung, wie Sargtheile, Erde, welche mit vermoderten Leichentheilen in Berührung gekommen sind, auf Arsen zu untersuchen, weil durch sie das Arsen in die Leiche gekommen sein kann; er hat beim Empfang der Untersuchungsobjecte darauf zu sehen, dass sie gut verschlossen, versiegelt, in passende Glas- oder Porcellangefässe gepackt sind, muss diese Gefässe selbst öffnen, überhaupt selbst die ganze Untersuchung in einem nur ihm zugänglichen Raume ausführen und zwar mit von ihm selbst vorher geprüften reinen Reagentien, Apparaten und Utensilien. Nur unter genauer Beobachtung aller dieser Vorsichtsmassregeln kann die Untersuchung ein unzweifelhaftes Resultat ergeben.

a) Untersuchung von Leichentheilen, Erbrochenem, Speisen auf Arsen. Mit der Untersuchung auf Arsen lässt sich eine solche auf andere giftige Metallverbindungen, z. B.

auf Blei-, Kupfer-, Quecksilbersalze verbinden; das Gericht verlangt gewöhnlich nicht nur eine Untersuchung auf Arsen, sondern auf giftige Metallverbindungen überhaupt; hier soll hauptsächlich die Nachweisung und Bestimmung des Arsens erörtert, die anderer Metalle nur angedeutet werden.

Es ist durchaus geboten, zu Untersuchungen auf Arsen nicht den ganzen Gegenstand, sondern nur $^1/_3$ bis $^1/_2$ Th. desselben zu verwenden, wenn Material genügend vorhanden ist etwa 50 bis 60 g dazu zu nehmen, aber auch wenn weniger zu Gebote steht doch nie Alles auf einmal zu verbrauchen. Der Rest wird sorgfältig aufbewahrt, um die Untersuchung damit wiederholen zu können, wenn die erste etwa misslang, oder eine Controle derselben wünschenswerth erscheinen sollte. Es ist ferner geboten, die übergebenen Gegenstände nicht gemeinschaftlich, sondern einzeln für sich zu untersuchen. Schon bei der Section einer Leiche ist darauf zu achten, dass gesondert gelassen werden:

a) Speiseröhre, Magen;
b) Lunge, Leber, Milz;
c) Eingeweide, Dick- und Dünndarm;
d) Mageninhalt;
e) Herz, Blut;
f) event. Erbrochenes.

Würde von jedem dieser Stoffe ein Theil genommen und das Gemenge dieser Theile untersucht, so würde beim Auffinden von Arsen nicht sicher auf Arsenvergiftung geschlossen werden können, weil die Möglichkeit vorhanden ist, dass z. B. in das Erbrochene nachträglich Arsen gekommen ist, dass es nach dem Tode in den Dickdarm der Leiche gebracht wurde, im Magen, in allen anderen Organen aber niemals Arsen gewesen ist, eine Vergiftung nicht stattgefunden hat.

Die jetzt üblichen Methoden zur Auffindung von Arsen in organischen Stoffen geben sichere Resultate, wenn sie mit Sorgfalt und einer gewissen Geschicklichkeit ausgeführt werden. Das Arsen wird nach folgender Methode gefunden, auch wenn es in kleinsten Spuren in grossen Mengen organischer Stoffe enthalten ist, in welcher Form und Verbindung es vorkommt, ob Fliegenstein, Arsenik, Arsenite oder Arsenate, auch Arsensulfide zugegen sind, ob es gelöst oder ungelöst ist. In letzterem Falle kann man oft bei sorgfältigem Durchsuchen der Stoffe mit der Loupe z. B. kleine harte, weisse Partikelchen von Arsenik, metallglänzende, braunschwarze Körnchen von Fliegenstein, grüne Stückchen von arsenhaltigen Farben heraussuchen, oder sie dadurch von den organischen Stoffen trennen, dass man diese in einem Becherglase mit Wasser anrührt und mit mehr Wasser unter sanftem Umschwingen abschlemmt, wobei jene schwer oder gar nicht löslichen Theilchen schneller als die organischen Stoffe zu Boden sinken.

Ist eine solche mechanische Trennung einzelner Partikelchen möglich gewesen, die den Verdacht auf Arsen oder Arsenverbindungen aufkommen lassen, haben sich z. B. weisse Körnchen in den Falten des Darmcanals oder des Magens an hellroth gefärbten Stellen der Schleimhaut gefunden, die wohl Arsenik sein können, so werden sie mit einer Pincette herausgenommen, mit etwas kaltem Wasser abgewaschen und getrocknet. Zur Prüfung auf Arsenik wird ein Stückchen

a) in ein etwa 8 mm weites und 6 cm langes Röhrchen von schwer schmelzbarem Glase gebracht, das unten zugeschmolzen und hier in eine etwa 2 cm lange, nicht zu enge Spitze ausgezogen ist. Man erhitzt die äusserste Spitze des Röhrchens, in der sich das Stückchen befindet, lässt sie sehr allmälig in die Flamme treten; es wird, wenn das Stückchen Arsenik war, ein krystallinisches Sublimat von Arsentrioxyd im oberen Theil der engen Spitze des Glasröhrchens sich ansetzen, das mit der Loupe betrachtet aus kleinen, besonders im Sonnenlicht glänzenden Octaëdern besteht;

b) in die Spitze eines gleichen Glasröhrchens gebracht und darüber nicht zu weit entfernt noch in der engen Spitze ein etwa 12 mm langes, gut ausgeglühtes Kohlensplitterchen geschoben. Man erhitzt letzteres erst allein zum Glühen, dann allmälig die äusserste Spitze des Röhrchens mit dem Körnchen; es wird, wenn das Stückchen Arsenik war, sein Dampf über den glühenden Kohlensplitter fortgehen, durch die Kohle zu Arsen reducirt werden, und dieses einen glänzenden, braunschwarzen Anflug, einen Arsenspiegel, innen an der sich erweiternden Stelle des Glasröhrchens geben. Dieser Arsenspiegel lässt sich beim Erhitzen von einer Stelle zur andern treiben, oxydirt sich dabei theilweis, so dass im weiteren Theil des Glasrohrs ein weisses Sublimat von krystallisirtem Trioxyd entsteht; es wird ferner, wenn das Glasröhrchen vor dem Spiegel abgeschnitten und dieser erhitzt wird, das Arsen mit bläulicher Flamme unter Entwicklung knoblauchartig riechender Dämpfe verbrennen;

c) mit etwas wasserfreiem Natriumacetat gemengt in einem Glasröhrchen erhitzt, wobei die kleinste Spur Arsenik an der Entwicklung höchst unangenehm riechender Dämpfe von Kakodyl und Kakodyloxyd zu erkennen ist.

Haben sich in den Untersuchungsobjecten braunschwarze, metallglänzende Körnchen gefunden, die Fliegenstein (Arsen) sein könnten, so wird eins davon zur Prüfung in einem spitz ausgezogenen, nicht zu weiten Glasrohr erhitzt, und wenn es Arsen war, einen Arsenspiegel im oberen Theil des Röhrchens sublimirt geben, der wie oben angegeben zu prüfen ist. Ein solches Stückchen Arsen wird auch beim Erhitzen nach Knoblauch riechen. Sind aus den Untersuchungsobjecten etwa gefärbte Stückchen herausgesucht, so werden sie bei einem Arsengehalt entweder für sich auf Kohle in der Löthrohrflamme erhitzt nach Knoblauch riechen, oder im Glasröhrchen für sich oder mit Kaliumcyanid gemengt erhitzt einen Arsenspiegel geben, oder mit Natriumacetat gemengt erhitzt höchst unangenehm nach Kakodyl riechen.

Uebrigens giebt ein herausgesuchtes Stückchen Arsenik, oder ein Sublimat desselben im Glasröhrchen mit heissem Wasser eine Lösung, die alle Reactionen auf arsenige Säure zeigt (S. 559), namentlich die Reaction mit Silbernitrat, Wasserstoffsulfid, Kupfer und Salzsäure, Zink und verdünnter Schwefelsäure. Ein Stückchen Arsen oder ein Arsenspiegel aber löst sich in einem Tropfen concentrirter Salpetersäure, die Lösung hinterlässt nach dem Verdampfen zur Trockne Arsensäure, und deren heisse wässrige Lösung zeigt alle Reactionen auf Arsensäure (S. 563).

Nunmehr wird ein Theil der Untersuchungsobjecte zur Prüfung auf Arsen und zugleich für dessen quantitative Bestimmung abgewogen, nachdem sie zweckmässig zerkleinert und gleichmässig gemischt waren. Dieser Theil wird zunächst zu möglichst vollständiger Zerstörung der organischen Stoffe nach einem im Wesentlichen von Fresenius und von Babo angegebenen Verfahren in einer geräumigen Porcellanschale mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt; liegen Flüssigkeiten zur Untersuchung vor, so werden sie durch Verdampfen im Wasserbade passend concentrirt. Zu der breiigen Masse setzt man etwa so viel reine Salzsäure von 1·12 spec. Gew., als trockne organische Substanz vorhanden ist, dann etwa 2 bis 3 g Kaliumchlorat, erwärmt im Wasserbade, setzt von Zeit zu Zeit immer 1 bis 2 g Kaliumchlorat wieder zu, damit stets überschüssiges Chlor vorhanden ist, durch welches die organische Substanz zerstört werden soll. Schliesslich ist eine gelbe, dünnflüssige, homogene Masse entstanden. Man fügt nun noch 4 bis 6 g Kaliumchlorat hinzu, fährt fort zu erwärmen, bis alles Chlor verschwunden ist und lässt die Flüssigkeit erkalten; sie enthält das Arsen, gleichviel wie es ursprünglich vorhanden war, als Arsensäure gelöst, und zwar vollständig, wenn die Mischung nicht zu heiss gemacht, auch nicht ohne Kaliumchloratzusatz erwärmt wurde. Wäre die Substanz mit Salzsäure allein erhitzt, so hätte aus Arsenik leicht Arsentrichlorid entstehen, und dieses theilweis sich mit Salzsäuredämpfen verflüchtigen können.

Die erhaltene trübe Lösung wird auf ein mit Wasser befeuchtetes Filter gebracht, der Rückstand mit Wasser abgewaschen, das Waschwasser durch Abdampfen für sich concentrirt mit dem Filtrat vereinigt, dieses auf 60 bis 70° erwärmt mit reinem, gewaschenen Wasserstoffsulfidgas (S. 377) gesättigt, und an einem etwa 30° warmen Orte lose verschlossen 24 Stunden stehen gelassen. Etwa gelöstes Arsen muss hierdurch als Arsentrisulfid neben Schwefel ausgeschieden werden. Damit das vollständig geschieht, muss die Flüssigkeit noch einmal mit Wasserstoffsulfid gesättigt und 24 Stunden hingestellt werden. Nun erst wird der Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat aber der Sicherheit wegen noch einmal entweder direct, oder bei grosser Verdünnung nach Concentration durch Verdampfen mit Wasserstoffsulfidgas gesättigt und der nach 24 Stunden abermals etwa entstandene Niederschlag mit dem ersten vereinigt. Der nach solcher wiederholten Behandlung der Lösung mit Wasserstoffsulfid erhaltene Niederschlag muss alles vorhanden gewesene Arsen als Trisulfid enthalten, neben Schwefel, etwas organischer Substanz, möglicher Weise auch den Sulfiden des Antimons, Bleies, Kupfers, Quecksilbers; er wird zuerst mit wasserstoffsulfidhaltigem, dann mit reinem Wasser gewaschen und kann nun in verschiedener Weise weiter untersucht werden:

1) Der Niederschlag wird vom unten durchstossenen Filter mit Wasser in einen darunter stehenden Glaskolben gespritzt, das Filter mit wässriger Ammoniaklösung sorgfältig abgewaschen, die Ammoniaklösung zum Niederschlag fliessen gelassen. Der Kolben wird nun einige Zeit gelinde erwärmt, wobei sich Arsensulfid, etwas organische Substanz und wenig Antimonsulfid lösen

würden, während der grösste Theil des letzteren und event. Sulfide von Blei, Kupfer, Quecksilber ungelöst bleiben. Das Ungelöste wird abfiltrirt, mit Wasser gut abgewaschen; das ammoniakalische, gewöhnlich braun aussehende Filtrat aber wird in einer Porcellanschale im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit chlorfreier concentrirter Salpetersäure befeuchtet und diese wieder ganz verdampft: Der Rückstand enthält vorhanden gewesenes Arsen als Arsensäure neben wenig organischer Substanz. Um letztere ganz zu entfernen wird etwas concentrirte Schwefelsäure zugesetzt, das Ganze einige Stunden im Wasserbade und zuletzt auf 150° erhitzt; dann ist die organische Substanz verkohlt, man zieht die Kohle mit Wasser aus und hat eine Lösung von Arsensäure und Schwefelsäure.

2) Der Rückstand, welchen der mit Ammoniaklösung bereitete Auszug des erhaltenen Wasserstoffsulfid-Niederschlages hinterlassen hat (s. oben), wird in einem Porcellanschälchen mit chlorfreier concentrirter Salpetersäure wiederholt befeuchtet und abgedampft, bis der Rückstand rein gelblich erscheint. Dann wird er mit Natriumhydroxydlösung neutralisirt, die Lösung abgedampft, der Rückstand mit seinem 4fachen Gewicht eines Gemenges von 1 Th. Natriumcarbonat und 2 Th. Natriumnitrat gemengt. Dieses Gemenge wird nun in kleinen Portionen in einen schwach glühenden Porcellantiegel eingetragen, in dem bereits etwas Natriumnitrat schmilzt: Das Gemenge verpufft im Tiegel, die organische Substanz wird vollständig oxydirt, es entsteht eine nach dem Erkalten weisse Schmelze, welche vorhandenes Arsen als Natriumarsenat, event. etwas Antimon als Natriumantimonat enthält, ausserdem aus Natriumcarbonat, -nitrat, -nitrit und -sulfat besteht. Sie wird mit weingeisthaltigem Wasser aufgeweicht, die Lösung vom ungelöst bleibenden Natriumantimonat abfiltrirt, das Filtrat vorsichtig mit concentrirter Schwefelsäure übersättigt fast zur Trockne verdunstet, um frei gewordene Salpetersäure und salpetrige Säure zu verdampfen. Erst wenn der Rückstand mit einer neuen Menge Schwefelsäure übergossen beim Verdampfen bis fast zur Trockne kein rothbraunes Stickstoffdioxydgas, sondern weisse Schwefelsäuredämpfe entwickelt, darf man annehmen, dass er frei von Salpetersäure und salpetriger Säure ist; das Arsen ist darin als Natriumarsenat neben Natriumsulfat und Schwefelsäure enthalten.

3) Der Niederschlag wird noch feucht sammt Filter in einen

Glaskolben gebracht, mit Ammoniumhydrosulfidlösung übergossen, die Mischung erwärmt, dann filtrirt: Ungelöst bleiben event. Blei-, Kupfer-, Quecksilbersulfid, gelöst werden Arsensulfid, event. Antimonsulfid als Sulfarsenit und Sulfantimonat nebst etwas organischer Substanz (auch einer Spur Kupfersulfid). Nachdem das Ungelöste mit verdünnter Ammoniumhydrosulfidlösung, zuletzt mit Wasser ausgewaschen ist, wird das Gesammtfiltrat in einer Porcellanschale durch Verdunsten concentrirt, nach und nach mit concentrirter Salpetersäure im Ueberschuss vermischt eine Zeit lang erhitzt, dann dazu überschüssiges Natriumcarbonat gefügt und das Ganze zur Trockne verdampft. Dieser Rückstand, der neben Natriumcarbonat, -nitrat und Ammoniumnitrat Arsenverbindungen event. Antimonverbindungen enthalten kann, wird wie bei 2 angegeben in einem Porcellantiegel geschmolzen, die Schmelze mit weingeisthaltigem Wasser aufgeweicht, die filtrirte Lösung mit Schwefelsäure behandelt u. s. w.; es hinterbleibt ein Rückstand, der das Arsen als Natriumarsenat neben Natriumsulfat und Schwefelsäure enthält.

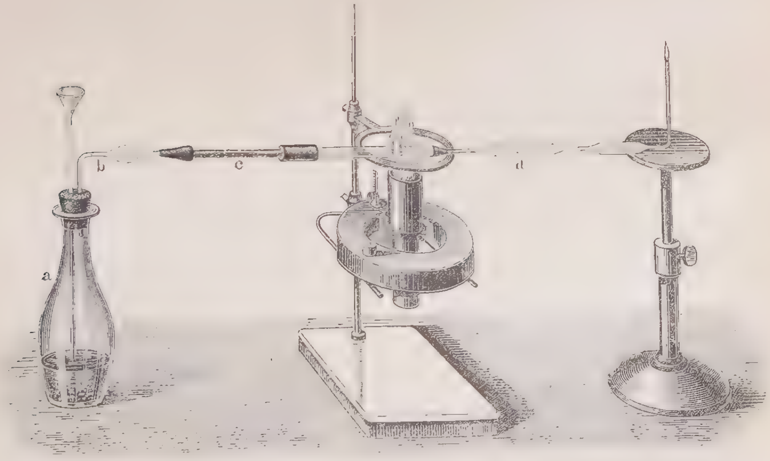
4) Der Niederschlag wird noch feucht sammt Filter in einen Glaskolben gebracht, mit concentrirter reiner Salzsäure übergossen, dazu etwas Kaliumchlorat gesetzt, das Ganze unter öfterem Zusatz von etwas Kaliumchlorat im Wasserbade erwärmt. Durch das sich entwickelnde Chlor wird der grösste Theil der organischen Substanz zerstört, etwa vorhandenes Arsensulfid in Arsensäure verwandelt, andere beigemischte Metallsulfide werden als Chloride gelöst, etwas klumpig zusammenballender Schwefel bleibt ungelöst. Die Lösung wird dann mit Ammoniak fast neutralisirt, mit Ammoniumhydrosulfid im Ueberschuss versetzt, endlich filtrirt: Vorhandenes Arsen und Antimon werden als Sulfarsenit und Sulfantimonat (nebst einer Spur von Kupfersulfid) gelöst, Blei-, Kupfer- und Quecksilbersulfid bleiben ungelöst. Nachdem das Ungelöste abfiltrirt und mit Wasser abgewaschen ist, wird das Gesammtfiltrat wie bei 3 angegeben concentrirt, mit concentrirter Salpetersäure vermischt u. s. w., schliesslich bleibt ein Rückstand, der das Arsen als Natriumarsenat, neben Natriumsulfat und Schwefelsäure enthält.

Es kommt nun darauf an in einer der ad 1 bis 4 erhaltenen Lösungen Arsen nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen. Man theilt sie in zwei gleiche Theile und verwendet den einen zur Nachweisung, den anderen event. zur quantitativen Bestimmung des Arsens.

Die Nachweisung des Arsens ist am sichersten nach dem Verfahren von Berzelius-Marsh auszuführen: Es gründet sich darauf, dass Arsensäure und Arsentrioxyd, ebenso Arsenate und Arsenite in saurer Lösung Arsenwasserstoffgas liefern, wenn sie mit Wasserstoff im Entstehungsmomente zusammentreffen, dass dieses Arsenwasserstoffgas beim Erhitzen (Berzelius), oder bei unvollständiger Verbrennung (Marsh) Arsen giebt, dass es in Silberlösung geleitet unter Silberreduction Arsentrioxyd wird (Hofmann).

Die Lösungen, welche hierzu verwendet werden sollen, müssen frei von Chlor, Salpetersäure, Chloraten, Nitraten, überhaupt frei von oxydirend wirkenden Substanzen sein, die Arsenwasserstoff oxydiren, seine Entwicklung also verhindern würden. Die ad 1 bis 4 erhaltenen Lösungen, genau nach Angabe dargestellt, sind frei von allen oxydirend wirkenden Substanzen, enthalten auch das Arsen in einer für Arsenwasserstoff-Bildung geeigneten Verbindung, können also direct gebraucht werden. Der anzuwendende Apparat ist schon S. 560 beschrieben, hier abgebildet (Fig. 130).

Fig. 130.



a ist die 100 bis 200 cbcm fassende Gasentwicklungsflasche, *b* ein rechtwinklig gebogenes Gasleitungsrohr mit einer Kugel zur Aufnahme etwa überspritzender Flüssigkeit, *c* ein Glasrohr, in dem zwischen lockeren Baumwollepfropfen Stückchen von Calciumchlorid und einige Stückchen Kaliumhydroxyd eingeschlossen sind, *d* ist die Reductionsröhre von bleifreiem, schwer schmelzbaren Glase, etwa 5 bis 7 mm im Lichten weit bei 1·5 mm Glasdicke, 3 bis 4 dm lang, an zwei bis 3 Stellen etwas enger ausgezogen, eingeschnürt, und am Ende in eine rechtwinklig umgebogene offene Spitze ausgezogen. In das Gasentwicklungsgefäss kommt reines gekörntes Zink, etwas Wasser zum Absperren der Trichterröhre, dann reine, vorher mit 3 Th. Wasser verdünnte Schwefelsäure, so dass sich langsam Wasserstoffgas entwickelt. Sollte die Gasentwicklung zu langsam erfolgen, so giebt man einen oder zwei Tropfen Platinchloridlösung dazu, Platin wird reducirt, überzieht das Zink und nun entwickelt sich Wasserstoff lebhaft. Ist nach einiger Zeit anzunehmen, dass der ganze Apparat keine Luft mehr enthält und nur Wasserstoffgas entweicht, so wird der dem Calciumchloridrohr am nächsten liegende Theil der Reductionsröhre zum Glühen erhitzt, auch gleichzeitig die Spitze der Röhre nach unten gerichtet in Silbernitratlösung eingetaucht. Ist nach etwa 20 Minuten bei lebhafter, doch gleichmässiger Gasentwicklung keine Spur eines bräunlichen Anfluges in der Röhre hinter der glühenden Stelle, oder eine Ausscheidung von Silber in der Lösung zu bemerken, so sind Zink und Schwefelsäure arsenfrei; zeigen sich jene Reactionen, so muss ein ganz neuer Apparat mit anderen Materialien genommen und in gleicher Weise die Prüfung vorgenommen werden. Erst nachdem man von der Reinheit der Materialien überzeugt sein darf, wird ein Theil der auf Arsen zu prüfenden Lösung 1 bis 4 nach und nach in kleinen Portionen durch das Trichterrohr in die Gasentwicklungsflasche gegossen, während schon vorher die Reductionsröhre etwa 10 mm vor der ersten Verengung zum lebhaften Glühen gebracht ist, damit sich ein Arsenspiegel an der eingeschnürten Stelle abscheiden kann. Beginnt ein solcher sich abzuscheiden, so erhitzt man nach und nach auch die anderen Stellen der Röhre vor ihrer Verengung, um auch hier Spiegel zu erhalten, die nach Beendigung des Versuches nach Abschneiden der Röhre an der betreffenden Stelle sich prüfen und in zugeschmolzener Röhre aufbewahren lassen.

Beim Hindurchgehen des Arsenwasserstoffgases durch die glühende Glasröhre bleibt stets ein Theil desselben unzersetzt; wenn das aus der Spitze der Röhre tretende Gas entzündet wird, so verbrennt es mit bläulichweisser Flamme und wird dann, wie schon S. 546 angegeben, in die Mitte der Flamme ein kalter

Porcellanscherben gehalten, so wird sie so weit abgekühlt, dass nur noch der Wasserstoff zu Wasser verbrennt, das Arsen sich aber auf dem Scherben als schwarzbrauner Fleck abscheidet. Wenn man ferner das aus der an einer Stelle glühenden Röhre austretende Gas in verdünnte wässrige Silbernitratlösung leitet, so veranlasst die geringste Spur Arsenwasserstoffgas die Ausscheidung von metallischem Silber, während sich arsenige Säure löst (S. 547). In dem Metallspiegel der Röhre, den Flecken auf Porcellan und der arsenigen Säure in Lösung ist so ziemlich alles Arsen enthalten, was in der angewendeten Lösung war, nur wenig Arsen bleibt bei dem Zink zurück.

Arsenspiegel und Arsenflecken sind im Aeussern den unter gleichen Verhältnissen aus Antimonwasserstoffgas entstehenden Antimonspiegeln und Antimonflecken sehr ähnlich, so dass ihre Bildung nicht immer mit Sicherheit die Anwesenheit des Arsens beweist. In den ad 1 bis 4 dargestellten Lösungen können freilich Antimonverbindungen nicht gut enthalten sein, bei ihrer Anwendung müssen die erhaltenen Spiegel und Flecken Arsen sein; aber man kommt oft in die Lage, wo das nicht so sicher zu behaupten, eine weitere Prüfung der Spiegel und Flecken auf Arsen geboten ist, da muss man folgende Unterschiede zwischen Arsen- und Antimonspiegel und -Flecken kennen:

Der Arsenspiegel:	Der Antimonspiegel:
ist schwarzbraun bis braunschwarz, glänzend, an nicht zu dicken Stellen durchscheinend, braun;	ist grauschwarz, glänzend, in dünnen Schichten bräunlich, wenn sehr heiss geworden silberweiss;
scheidet sich in der Reductionsröhre nur hinter der glühenden Stelle in der Richtung des Gasstroms ab, wegen seiner Flüchtigkeit auch nicht ganz nahe derselben;	scheidet sich in der Reductionsröhre vor und hinter der glühenden Stelle und nahe an dieser ab, da Antimonwasserstoff leichter als Arsenwasserstoff in der Hitze zersetzt wird;
wird beim Erhitzen im Wasserstoffgasstrome leicht von einer Stelle zur andern getrieben, beim Erhitzen unter Luftzutritt sich leicht verflüchtigen, ein weisses Sublimat von Arsentrioxyd geben, das in kochendem Wasser löslich ist, aus dessen Lösung mit Salzsäure und Wasserstoffsulfid gelbes Arsentrisulfid gefällt wird;	wird beim Erhitzen im Wasserstoffgasstrome schwer von einer Stelle zur andern getrieben, giebt beim Erhitzen unter Luftzutritt schwierig ein weisses Sublimat, das in kochendem Wasser unlöslich ist;
wird durch übergeleitetes trocknes Wasserstoffsulfidgas in gelbes Arsen-	wird durch übergeleitetes trocknes Wasserstoffsulfidgas bei schwachem Er-

trisulfid verwandelt, wenn der Spiegel dabei in der dem Gasstrom entgegengesetzten Richtung mit einer Flamme erwärmt wird; das Arsentrisulfid verflüchtigt sich beim Darüberleiten von Wasserstoffchloridgas nicht;	wärmen in orangerothes Antimontrisulfid verwandelt, das sich beim Darüberleiten von Wasserstoffchloridgas zersetzt und als Antimontrichlorid verflüchtigt;
wird nach dem Abschneiden der Röhre in eine Gasflamme gehalten mit hellblauer Flamme verbrennen und dabei nach Knoblauch riechen.	wird nach dem Abschneiden der Röhre in eine Gasflamme gehalten diese grau färben, aber nicht riechen.

Die Arsenflecken:	Die Antimonflecken:
sind braun, glänzend, leicht in chlorfreier alkalischer Natriumhypochloritlösung löslich;	sind sammtschwarz bis dunkelgraphitfarbig, höchstens am Rande braun, nicht glänzend, in chlorfreier alkalischer Natriumhypochloritlösung unlöslich;
lösen sich in Salpetersäure von 1·2 bis 1·3 spec. Gew.; die Lösung hinterlässt beim Verdunsten Arsensäure, aus deren Lösung in einigen Tropfen Wasser Silbernitrat nach genauem Neutralisiren mit Ammoniak rothbraunes Silberarsenat fällt;	lösen sich in Salpetersäure von 1·2 bis 1·3 spec. Gew. nicht, werden aber durch sie in weisses unlösliches Antimonoxyd verwandelt;
geben mit einem Tropfen Ammoniumhydrosulfidlösung befeuchtet in gelinder Wärme verdampft gelbes Arsentrisulfid, das in Salzsäure unlöslich, in Ammoniak und Ammoniumcarbonat leicht löslich ist;	geben mit Ammoniumhydrosulfidlösung befeuchtet in gelinder Wärme verdampft orangerothes Antimonsulfid, das in Salzsäure löslich ist;
lösen sich in Salzsäure nach Zusatz von etwas Kaliumchlorat ohne Erwärmung; die Lösung giebt nach dem Erhitzen mit Weinsäure, überschüssigem Ammoniak und Magnesiumsulfat vermischt einen krystallinischen Niederschlag von Ammonmagnesiumarsenat;	lösen sich in Salzsäure nach Zusatz von Kaliumchlorat erst beim Erwärmen; die Lösung wird durch Weinsäure, überschüssiges Ammoniak und Magnesiumsulfat nicht gefällt;
oxydiren sich in einigen Stunden in Ozon, wenn sie über ein feuchtes Stückchen Phosphor in einem Uhrschälchen gelegt werden;	oxydiren sich in Ozon äusserst langsam, erst nach mehreren Tagen;
werden in Bromdampf citronengelb, hinterher an der Luft farblos, geben dann mit Wasserstoffsulfid gelbes Arsentrisulfid;	werden in Bromdampf orangeroth, hinterher an der Luft farblos, geben dann mit Wasserstoffsulfid orangerothes Antimontrisulfid;
werden in Joddampf blassgelblichbraun, hinterher an der Luft gelbbraun, endlich farblos, geben dann mit Wasserstoffsulfid gelbes Arsentrisulfid;	werden in Joddampf kermesbraun, hinterher an der Luft orange, aber nicht farblos, geben dann mit Wasserstoffsulfid orangerothes Antimontrisulfid;

färben sich in concentrirter Kaliumjodatlösung zimmtbraun und lösen sich dann schnell;	verändern sich in concentrirter Kaliumjodatlösung nicht;
lösen sich in Nitroprussidkaliumlösung nicht.	lösen sich leicht in Nitroprussidkaliumlösung.

Besteht ein Metallspiegel in der Reductionsröhre aus Arsen und Antimon, so lässt sich das am sichersten nach Fresenius' Methode erkennen: Man leitet durch die Röhre über den schwach erwärmten Spiegel einen äusserst langsamen Strom von trocknem Wasserstoffsulfidgas, sieht dabei vorn in der Röhre gegen die Oeffnung hin orangerothes Antimonsulfid, weiterhin gegen die Spitze zu gelbes Arsensulfid entstehen. Leitet man dann ganz trocknes Wasserstoffchloridgas durch die Röhre über diese Sulfide, so zersetzt sich auch ohne Erwärmung das Antimonsulfid in Antimontrichlorid und verschwindet vollständig, während das Arsensulfid völlig unverändert bleibt, sich hinterher leicht in Ammoniak löst.

Aber auch ohne Arsenspiegel und Arsenflecken aus dem im Marsh'schen Apparat entwickelten Gas darzustellen, ist Arsenwasserstoff, und was das Wichtigste ist, auch bei Gegenwart von Antimonwasserstoff, nach Hofmann's Methode nachzuweisen, indem man es in eine verdünnte wässrige Silbernitratlösung leitet, wobei alles Arsen als Arsentrioxyd in Lösung geht, alles Antimon neben Silber oder als Antimonsilber (Lassaigne) im Niederschlag ist:

$$2\,AsH_3 + 12\,AgNO_3 + 3\,H_2O = As_2O_3 + 6\,Ag_2 + 12\,HNO_3.$$

$$2\,SbH_3 + 6\,AgNO_3 = Sb_2 + 3\,Ag_2 + 6\,HNO_3;$$

$$SbH_3 + 3\,AgNO_3 = SbAg_3 + 3\,HNO_3.$$

Wird die abfiltrirte Lösung, welche neben Arsentrioxyd auch Salpetersäure und unzersetztes Silbernitrat enthält, genau mit Ammoniak neutralisirt, so scheidet sich gelbes Silberarsenit aus; oder wird die Lösung, nachdem daraus durch Salzsäure alles Silber als Chlorid gefällt und dieses abfiltrirt ist, mit Wasserstoffsulfid gesättigt, so scheidet sich daraus Arsen als gelbes Arsentrisulfid aus.

Aus Lösungen, welche neben Arsen- auch Antimonverbindungen enthalten, z. B. aus Lösungen beider Metalle oder Metallsulfide in Salzsäure unter Zusatz von Kaliumchlorat, in denen das Arsen als Arsensäure oder Arsenat enthalten sein muss, wird am besten erst eine reine Arsenverbindung dargestellt, diese in den Marsh'schen Apparat gebracht. Man setzt zu der sauren

Lösung Weinsäure, dann überschüssiges Ammoniak und etwas Magnesiumsulfat: Die Weinsäure verhindert die Fällung des Antimons durch Ammoniak, das Ammoniak bildet mit der freien Säure der Lösung so viel Ammoniumsalz, dass es die Fällung des Magnesiumsulfats durch Ammoniak verhindert, es fällt aber innerhalb 24 Stunden alles Arsen der Lösung als Ammonmagnesiumarsenat, das abfiltrirt, mit ammoniakhaltigem Wasser abgewaschen direct oder in verdünnter Schwefelsäure gelöst in den Marsh-schen Apparat gebracht werden kann und Arsenwasserstoffgas entwickelt.

Statt in angegebener Weise das Arsen im Marsh'schen Apparat als Arsenwasserstoff nachzuweisen, kann es auch in dem ursprünglichen Wasserstoffsulfidniederschlage nachgewiesen werden, ohne dass das darin enthaltene Arsentrisulfid erst in Arsensäure oder Arsenat umgewandelt werden muss. Zur Arsenwasserstoffbildung im Marsh'schen Apparat eignen sich alle Arsenverbindungen, nur die Sulfide nicht; sie werden darin wegen ihrer Unlöslichkeit in Säuren nicht zersetzt, geben also Arsenwasserstoff nicht. Den nach Zerstörung der organischen Substanzen mit Wasserstoffsulfidgas erhaltenen Niederschlag extrahirt man mit warmer Ammoniak- oder Ammoniumcarbonatlösung, wie S. 576, 1 angegeben ist, und verdampft den filtrirten Auszug in einem Porcellanschälchen. Der bleibende Rückstand wird nach Berzelius noch etwas feucht mit trocknem Natriumcarbonat gemischt, die Mischung in kleine Cylinder geformt, von diesen einer in eine horizontal liegende, in eine offene Spitze ausgezogene Glasröhre gelegt. Von der einen Seite wird nun durch diese Röhre ganz trocknes, reines Wasserstoffgas geleitet, nach dem Austreiben der Luft aus der Röhre der kleine Cylinder erst schwach, dann allmälig stärker bis zum Glühen erhitzt. Dabei wird das vorhandene Arsen zum grössten Theil reducirt, es verflüchtigt sich und scheidet sich hinter der erhitzten Stelle in der Glasröhre als Arsenspiegel ab. Die Zersetzung beruht darauf, dass ein Gemenge von Arsentrisulfid und Natriumcarbonat beim Glühen unter Kohlendioxydentwicklung Natriummetasulfarsenit und Natriummetaarsenit giebt, dass diese weiterhin Natriummetasulfarsenat und Natriummetaarsenat werden, während Arsen frei wird, Natriumsulfid und Natriumoxyd entstehen, dass endlich Natriummetaarsenat beim Glühen im Wasserstoffgasstrome neben Wasser und Natriumhydroxyd alles Arsen abgiebt, während Natriummetasulfarsenat das nicht thut, sein Arsen also nicht als Spiegel erhalten wird:

$$\alpha.\quad 2\,As_2S_3 + 2\,Na_2CO_3 = 2\,CO_2 + 3\,NaAsS_2 + NaAsO_2;$$

$$\beta.\quad \begin{cases} 5\,NaAsS_2 = 3\,NaAsS_3 + Na_2S + As_2; \\ 5\,NaAsO_2 = 3\,NaAsO_3 + Na_2O + As_2; \end{cases}$$

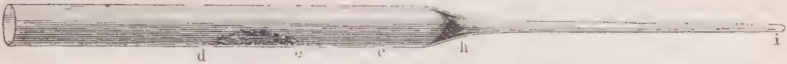
$$\gamma.\quad 2\,NaAsO_3 + 5\,H_2 = 4\,H_2O + 2\,NaOH + As_2.$$

Nach einem von Fresenius und von Babo angegebenen Verfahren kann aus Arsensulfid, selbst aus antimonenthaltendem Arsensulfid, ein reiner Arsenspiegel erhalten werden. Es beruht darauf, dass beim Erhitzen eines Gemenges von Arsentrisulfid und Kaliumcyanid bei Luftabschluss, also im Kohlendioxydgasstrome, Kaliumsulfocyanid hinterbleibt und Arsen als Spiegel sublimirt, während reducirtes Antimon vollständig im Rückstande bleibt:

$$As_2S_3 + 3\,KCy = 3\,KCyS + As_2.$$

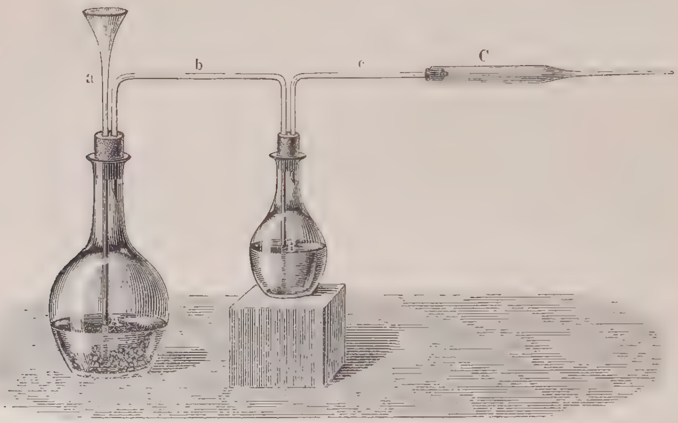
Allerdings ist der Rückstand nicht ganz frei von Arsen, ein Theil bleibt mit dem Kaliumsulfocyanid als Kaliumsulfarsenat zurück. Auch hierzu verdampft man den ammoniakalischen Auszug des ursprünglichen Wasserstoffsulfidniederschlages (S. 576, 1), mischt einen Theil des trocknen Rückstandes mit 4 Th. eines trocknen Gemenges von 1 Th. Kaliumcyanid und 3 Th. wasserfreiem Natriumcarbonat und bringt das Gemisch sogleich in die Reductionsröhre zwischen *d* und *e*, Fig. 131. Die 2 bis 3 dm lange Röhre ist mit dem Kohlendioxydentwicklungsapparat *A*, Fig. 132, in Verbindung gesetzt, das aus Marmor und Salzsäure entwickelte Kohlendioxydgas muss zum Trocknen erst noch durch Schwefelsäure in *B* treten, bevor es in die Röhre *C* gelangt. In dieser wird nun das Gemisch in einem sehr schwachen und gleichmässigen Gasstrome erst gelinde erwärmt, wenn es vollständig ausgetrocknet ist stärker, zuletzt bis zum Glühen erhitzt, dabei wird das Arsen zum grössten Theil reducirt und am vorderen Theil der Reductionsröhre bei *h* als Spiegel abgeschieden. Indem man mit der Gasflamme gegen *i* fortrückt, wird der Spiegel in den engsten Theil der Röhre getrieben, hier gesammelt; nach beendeter Reduction aber wird das Rohr bei *i* zugeschmolzen und durch Erhitzen des Spiegels alles Arsen bei *h* gesammelt. Otto

Fig. 131.



empfiehlt, die Reduction statt im Kohlendioxydstrome im Wasserstoffgasstrome auszuführen, da sich das reducirte Arsen aus dem schweren Kohlendioxydgase weit weniger leicht ablagern kann,

Fig. 132.



als aus dem leichten Wasserstoffgase. Auch Mohr reducirt im Wasserstoff.

Nach demselben Verfahren lässt sich Arsen aus Arsensulfid reduciren, wenn man es erst durch Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure oxydirt, die Lösung zum Vertreiben der Salpetersäure mit Schwefelsäure versetzt verdampft, den Rückstand mit Natriumcarbonat neutralisirt zur Trockne bringt und diesen Rückstand von Natriumarsenat und Natriumsulfat, wie er auch S. 577, 2 bis 4 gewonnen war, nach dem Austrocknen mit Kaliumcyanid und Natriumcarbonat gemengt in angegebener Weise glüht. In dieser Weise wird aber alles Arsen des Sulfids als Spiegel erhalten, was nach dem vorigen Verfahren nicht der Fall ist.

Die quantitative Bestimmung des Arsens in den S. 576, 1 bis 4 erhaltenen Lösungen geschieht in der Weise, dass man das in ihnen als Arsensäure oder Arsenat enthaltene Arsen mit Magnesiamixtur als Ammonmagnesiumarsenat ausfällt, den Niederschlag abfiltrirt, nach dem Auswaschen trocknet und direct, oder nach Ueberführung in Magnesiumpyroarsenat wägt, dann aus seiner Menge die des Arsens, des Arseniks u. s. w. unter Berücksichtigung der S. 566 angegebenen Zahlen berechnet. Natürlich darf man dabei nicht vergessen, dass die hier gefundene

Menge Arsen nur in einem abgewogenen Theil der Untersuchungsobjecte enthalten war, die Gesammtmenge Arsen in denselben darnach erst berechnet werden muss.

Ist in der angegebenen Weise bei einer gerichtlichen Untersuchung Arsen gefunden, als Spiegel, Flecken abgeschieden, auch quantitativ bestimmt, so ist es geboten, den noch übrig gebliebenen Rest der S. 576, 1 bis 4 erhaltenen Lösungen auch zu anderen Reactionen auf Arsen zu verwenden, die Arsensäure darin mit den S. 563 angegebenen Reagentien nachzuweisen. Namentlich muss man versuchen, aus den genau mit Ammoniak neutralisirten Lösungen mit Silbernitrat rothbraunes Silberarsenat, oder aus den mit Salzsäure angesäuerten und auf 60 bis 80° erwärmten Lösungen mit Wasserstoffsulfid gelbes Arsentrisulfid, oder aus den mit wenig Ammoniak gemischten Lösungen mit Magnesiamixtur weisses krystallinisches Ammonmagnesiumarsenat zu erhalten, einmal um durch diese Reactionen die Anwesenheit des Arsens noch weiter zu begründen, zum anderen aber um dadurch Arsenverbindungen zu bekommen, die nach Absetzen der Mischung und Abgiessen der klaren Lösung von den Niederschlägen in wenig Wasser suspendirt, in Glasröhrchen aufgesogen und in denselben eingeschmolzen werden. Diese Arsenverbindungen werden zusammen mit den übrig gebliebenen Arsenspiegeln und Arsenflecken als corpora delicti dem Gericht übergeben und auf sie in dem Bericht verwiesen, der über die Ausführung und das Ergebniss der Untersuchung eingereicht werden muss.

b) Untersuchung von Papier, Tapeten, Zeugen, künstlichen Blumen und Blättern, Spielwaaren auf arsenhaltige Farben. Trotz aller polizeilichen Verbote werden nicht selten derartige Stoffe mit arsenhaltigen Farben gefärbt in den Handel gebracht und von dem Publikum um so bereitwilliger ohne Ahnung der Giftigkeit ihrer Farben gekauft und verbraucht, da viele Arsenfarben, auch viele mit Arsensäure dargestellte und nicht gehörig gereinigte Anilinfarben, sich durch ihren Glanz und Farbenton vor anderen nicht giftigen auszeichnen. Tapeten sind nicht selten mit arsenhaltigen grünen, auch rothen und grauen Farben, namentlich mit Schweinfurter und Scheele'schem Grün bedeckt, Rouleaux, Actendeckel, Pappschachteln, Briefcouverte, Lösch- und Packpapiere mit Arsenfarben gefärbt; leichte grüne Kleiderstoffe (Tarletane), wie sie zu Ballkleidern gern ausgewählt werden, sind häufig mit Arsenfarben gefärbt, die sich daraus beim Reiben leicht ablösen; in Ballkränzen sind oft die Blätter, aber auch die mit arsenhaltigen Anilinfarben gefärbten Blumen arsenhaltig, Gummispielwaaren mit arsenhaltigen Farben überzogen. Solche arsenhaltigen Farben wirken dadurch giftig, dass sie von den damit gefärbten Gegenständen abblättern oder abstäuben, direct in Mund und Lungen Derjenigen gelangen, welche in Zimmern mit arsenhaltigen Tapeten oder Rouleaux wohnen, solche Kleiderstoffe nähen und tragen, aus arsenhaltigen Zeugen und Papieren Blumen und Blätter fertigen; sie wirken giftig auf die Bewohner feuchter, mit arsenhaltigen Tapeten ausgekleideter Zimmer, weil sich fortwährend in ihnen Arsenwasserstoffgas entwickelt, das allgemeines Siechthum der Zimmerbewohner, eine chronische Arsenvergiftung verursacht, die zuweilen sogar durch Nachweisung von Arsen im Harn derselben constatirt worden ist.

Untersuchungen derartiger Stoffe auf Arsen werden sehr oft von der Polizei verlangt, brauchen in der Regel nur qualitativ ausgeführt zu werden; es wird das Arsen den Stoffen entzogen und mit Benutzung des Marsh'schen Apparats aus einer darzustellenden passenden Verbindung das Arsen als Arsenwasserstoff entwickelt, als Spiegel abgeschieden. Die zu untersuchenden Stoffe werden zerschnitten, wenn es geht die Farben von den Sachen abgelöst; sie werden in einer Porcellanschale mit concentrirter Salzsäure übergossen, dazu einige Körnchen Kaliumchlorat gesetzt, das Ganze wird im Wasserbade erwärmt. Die dabei sich entweder gar nicht, oder sehr langsam lösenden Stoffe (Holz, Papier, Zeug) werden herausgenommen, die Lösung aber wird unter zeitweiligem Zusatz von Kaliumchlorat weiter erwärmt und schliesslich im Wasserbade ganz zur Trockne verdunstet, so dass sicher alles Kaliumchlorat zersetzt, alles Chlor entfernt ist. Statt des Kaliumchlorats kann zur Salzsäure auch etwas Salpetersäure gesetzt werden, auch diese Lösung wird dann abgedampft und erhitzt, bis sicher alle Salpetersäure entfernt ist, was länger dauert, als alles Chlor auszutreiben. Der von der einen oder anderen Lösung erhaltene Rückstand ist nun in Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelsäure aufzulösen; die Lösung, welche vorhanden gewesenes Arsen als Arsensäure enthält, wird in einen reinen Wasserstoff entwickelnden Marsh-schen Apparat gebracht, aus dem sich dann entwickelnden Gas werden Arsenspiegel und Arsenflecken zu erhalten gesucht (S. 579).

Leicht lassen sich derartige Stoffe auf Arsen nach Bettendorf's Methode untersuchen: Man lässt sie mit 25procentiger Salzsäure übergossen etwa eine Stunde stehen, erwärmt dann gelinde, giesst von der Lösung 5 bis 7 cbcm in ein Reagensglas, löst darin etwa 1 g reines Zinnchlorür unter Umrühren auf und erhitzt dann entweder zum Sieden, oder fügt einige cbcm concentrirte reine Schwefelsäure zu, damit die Mischung sich stark erhitzt. Ist Arsen zugegen, so scheidet es sich als ein braunschwarzer, zinnhaltiger Niederschlag ab, der sich zu Boden setzt und nach dem Abgiessen der sauren klaren Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure abgewaschen wird. Er wird in Salpetersäure gelöst, die filtrirte Lösung im Porcellanschälchen zur Trockne verdunstet, der salpetersäurefreie Rückstand in Wasser gelöst und diese Lösung für den Marsh'schen Apparat zur Darstellung von Arsenspiegel und -Flecken verwendet.

Sollten bei diesem Verfahren durch die Salzsäure Zeuge oder Papiere ganz zergehen, so empfiehlt es sich nach Hager's Vorschlage, sie mit einer Mischung von 1 Vol. Salzsäure und 3 Vol. Weingeist auszuziehen, den filtrirten Auszug bis auf einen kleinen Rest zu verdunsten, diesen mit concentrirter Salzsäure aufzunehmen und in dieser Lösung die Reaction mit Zinnchlorür auszuführen.

Antimon. Stibium.

$\overset{\text{III. V.}}{\text{Sb}}$. 120.

Obgleich ein metallisches Element gehört es seinen chemischen Eigenschaften nach in die Stickstoffgruppe, steht dem Stickstoff, Phosphor, Arsen nahe, ist wie diese drei- und fünfwerthig; nur besteht sein Molekül nicht wie das des Phosphors und Arsens aus vier, sondern aus zwei Atomen, sein Molekül = Sb_2, sein Molekulargewicht = 240.

Während das Metall erst im 15. Jahrhundert von Basilius Valentinus beschrieben wurde und kaum eher dargestellt sein wird, ist natürlich vorkommendes Schwefelantimon schon vor unserer Zeitrechnung bekannt gewesen, namentlich im Orient von den Frauen zum Färben der Augenbrauen, und früh schon als äusserliches Heilmittel angewendet worden. Nach Dioscorides und Plinius hiess es *στίμμι* und stibium, der letzte Name soll chaldäischen Ursprungs sein; in den lateinischen Uebersetzungen Geber'scher Schriften aber heisst es antimonium, und diesen Namen, antimonium crudum, hat es behalten, obgleich er dem daraus später dargestellten Metall eigentlich zukommt. Im Mittelalter wurden aus ihm von den Alchemisten viele Präparate dargestellt, die grösstentheils als innerliche Arzneimittel gebraucht wurden. Namentlich waren es Paracelsus, seine Schüler und Nachfolger, die sie mit Vorliebe in der Medicin verwendeten; der arzneiliche Verbrauch von Antimonpräparaten nahm so überhand, dass er in Frankreich durch Verbote von König Franz I. (1515 bis 1547), vom Parlament (1566) und von der pariser medicinischen Fakultät eingeschränkt werden musste. Gegen Ende des 15. Jahrhunderts, wo sich der Name „Spiessglanz“ und „Spiessglas“ für das natürlich vorkommende Schwefelantimon findet (wegen seiner spiessigen Form und eines daraus durch Rösten und Schmelzen zu erhaltenden Glases), wurde sein Schwefelgehalt entdeckt. Man hielt es für eine Verbindung des Schwefels mit einem metallähnlichen Stoffe (Lemery), einem Halbmetall (Boërhave), das inzwischen aus ihm dargestellt war und bald zu Legirungen für Schrift in den Druckereien, für Spiegel, Schellen, Glocken Verwendung fand. Die Alchemisten sahen in dem Antimonmetall die Mutter des Goldes und nannten es „regulus“, welche Bezeichnung später auch auf andere Metalle übertragen wurde. Es galt bald für ein eigenthümliches Metall, wurde nur selten noch mit Wismuth verwechselt (Libavius), diente als Arzneimittel, wurde gepulvert zu Pillen gesetzt, auch zu sogenannten Brechbechern verwendet, in denen Wein einige Zeit stehen musste, damit er dann brechenerregend wirkte; man meinte, dass der Wein einfach durch die Berührung mit dem Metall, ohne dass es sich löse, zu Arznei werde, was schliesslich Vigani und Lemery bestritten.

Antimon ist kein sehr verbreitetes Element, erscheint nur selten gediegen in rhomboëdrischen Krystallen, oder derb und eingesprengt bei Andreasberg am Harz, Przribam in Böhmen, Sala in Schweden, meist mit wenig Arsen, Eisen, Blei verunreinigt; ebenso selten findet es sich als Antimonsilber, Ag_3Sb und Ag_6Sb, oder Antimonnickel, $NiSb$. Selten sind auch seine Sauerstoffverbindungen: Antimonblüthe oder Weissspiessglanzerz, Sb_2O_3, krystallisirt in rhombischen Säulen; Senarmontit Sb_2O_3, krystallisirt in regulären Octaëdern; Antimonocher, worunter Cervantit, Sb_2O_4 oder Sb_2O_3, Sb_2O_5 und Stiblith, $H_2Sb_2O_5$ oder $H_2Sb_2O_5, H_2O$ begriffen werden. Am häufigsten findet sich seine Schwefelverbindung Antimonglanz oder Grauspiessglanzerz, Grauspiessglaserz, Stibnit, Sb_2S_3, in rhombischen, vertical gestreiften Säulen oder Nadeln, auch derb, eingesprengt, im Erzgebirge bei Freiberg, am Harz bei Wolfsberg, Neudorf, in Luxemburg bei Gorsdorf, bei Arnsberg; sein Schwefel ist theilweis durch Sauerstoff ersetzt in der Antimonblende oder dem Rothspiessglanzerz, Sb_2S_2O; freilich nur selten vorkommende Mineralien enthalten Antimon als Sulfantimonit oder Sulfantimonat (s. unten) z. B. Antimonnickelglanz, $Ni_2Sb_2S_2$; Kupferantimonglanz, $CuSbS_2$; Bournonit, $\bar{C}uPb_2(SbS_3)_2$; Zinkenit, $PbSb_2S_4$; Miargyrit, $AgSbS_2$, dunkles Rothgültigerz, Ag_3SbS_3; Sprödglaserz, Ag_5SbS_4; Polyargit, $Ag_{24}Sb_2S_{15}$. Ausserdem findet sich Antimon in gewissen Fahlerzen, in einigen Eisenerzen, es ist stellenweis in geringer Menge in Steinkohlen, im Flusssande nachgewiesen, auch in einigen Mineralquellen, z. B. in der zu Schlupfheim im Canton Luzern, im Absatz des Wiesbadener Kochbrunnens, im Ocher der Badequelle zu Alexisbad am Harz.

In der Pharmacopoea germanica ist Antimon selbst nicht aufgenommen, es wird auch in der Pharmacie wenig gebraucht, die meisten der gebräuchlichsten und in der Pharmacopoe aufgenommenen Präparate werden aus Schwefelantimon dargestellt. Das Grauspiessglanzerz, oder das daraus durch Ausschmelzen gewonnene reinere Schwefelantimon bietet auch das Material zur Gewinnung des Metalls. Es wird ihm der Schwefel entweder durch Zusammenschmelzen mit Eisen (Niederschlagsarbeit), oder durch längeres Erhitzen an der Luft (Röstarbeit) entzogen, das bei letzterem Process gleichzeitig entstehende Metalloxyd durch Zusammenschmelzen mit Kohle unter Zusatz eines Alkalicarbonats zu Metall reducirt.

Beim Zusammenschmelzen des Schwefelantimons in Rothglühhitze mit Eisen entstehen Eisensulfür und Antimon:

$$Sb_2S_3 + Fe_3 = 3FeS + Sb_2.$$

Da Eisensulfür erst über Rothgluth schmilzt, so müsste die Mischung fast weissglühend gemacht werden, damit sich das Antimon von Eisensulfür trennen liesse und dabei fände ein Verlust von Antimon statt. Um diesen zu vermeiden, ausserdem bei niederer Temperatur die Trennung des reducirten Antimons von dem kaum specifisch leichteren Eisensulfür zu ermöglichen, führt man letzteres in eine schon bei Rothgluth schmelzende, specifisch leichtere Schlacke dadurch über, dass man dem Gemisch von Schwefelantimon und Eisen etwas entwässertes Natriumsulfat und Kohlenpulver zusetzt, die beide in Glühhitze unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Kohlenoxyd Natriumsulfid, Na_2S, geben. Dieses bildet dann mit dem entstehenden Eisensulfür ein Natriumeisensulfid, die Schlacke, unter der sich das specifisch schwerere Antimon ohne Verlust, allerdings eisenhaltig, abscheidet. Man nimmt in Praxis gewöhnlich auf 100 Th. Schwefelantimon 42 Th. Eisen, 10 Th. entwässertes Natriumsulfat und 2·5 bis 3·3 Th. Kohlenpulver, führt die Schmelzung in bedeckten Tiegeln aus, nimmt ziemlich reines Schmiedeeisen zur Reduction, da nur solches den Schwefel leicht aufnimmt, setzt nicht zu viel davon zu, damit das Antimon nicht allzu eisenhaltig wird, und vermeidet eine grössere Menge Natriumsulfat, damit nicht zu viel Schwefelantimon mit dem daraus entstehenden Natriumsulfid verbunden in die Schlacke geht. Nach beendeter Reduction werden die erkalteten Tiegel zerschlagen, das Antimon von der Schlacke durch Hammerschläge getrennt; die Ausbeute beträgt 60 bis 64 Proc. vom angewandten Schwefelantimon.

Die Entschweflung des Schwefelantimons ist noch in anderer Weise zu erreichen. Werden 100 Th. Schwefelantimon und 50 Th. Eisenfeile in einem bedeckten Tiegel bis zum Weissglühen erhitzt, dann 20 bis 25 Th. Salpeter hinzugefügt, so oxydirt der Salpeter das erst entstehende Eisensulfür theilweis; es entsteht eine leichte und leichtschmelzbare Eisenoxydsulfat enthaltende Schlacke, unter der sich das Antimon abscheiden kann. Werden nach Berthier 100 Th. Schwefelantimon mit 60 Th. Eisenhammerschlag (Eisenoxyduloxyd), 45 Th. calcinirter Soda (Natriumcarbonat) und 10 Th. Kohlenpulver gemengt geglüht, so wird die Kohle den Eisenhammerschlag unter Kohlenoxydentwicklung zu Eisen reduciren, dieses sich mit dem Schwefel des Schwefelantimons verbinden, das reducirte Antimon sich unter einer aus Soda und Eisensulfür gebildeten, leicht schmelzbaren Schlacke abscheiden. Für die Gewinnung des Antimons in kleiner Menge, sowie zur Prüfung des Schwefelantimons auf seinen Antimongehalt ist Levol's Methode zu empfehlen: Es wird in einen hessischen Tiegel 1 Th. Schwefelantimonpulver mit 2 Th. wasserfreiem Kaliumferrocyanür unter einer Decke von $\frac{1}{2}$ Th. Kaliumcyanid geschmolzen, wobei dieses und das aus dem Kaliumferrocyanür entstehende Kaliumcyanid sich mit dem Schwefel des Schwefelantimons verbindet, das reducirte Antimon sich unter einer aus Kaliumsulfocyanid und Kaliumcyanid bestehenden Decke ausscheidet. Dabei gewinnt man die berechnete Menge Antimon, 71 Proc. des Schwefelantimons, nur ist das Verfahren im Grossen auszuführen zu kostspielig.

Um durch den combinirten Röst- und Reductionsprocess aus Schwefelantimon das Metall zu gewinnen, wird es gepulvert, auf der Sohle eines Flammenheerdes ausgebreitet, und bei sehr allmälig steigender Temperatur unter öfterem Umrühren und geregeltem Luftzutritt so lange erhitzt, bis kein Schwefeldioxyd mehr entweicht, ein gelblichweisses Pulver zurück geblieben ist. Es ist darauf zu achten, dass namentlich anfangs das Röstgut nicht bei zu hoher Temperatur zu einem Glase, einer Verbindung von Antimonsulfid mit Antimonoxyd, zusammenschmilzt, die ihren Schwefel bei weiterem Rösten nicht ganz verlieren würde. Die richtig bereitete Röstmasse, Spiessglanzasche, die etwa 75 Proc. vom Schwefelantimon beträgt und aus Antimonoxyd, Sb_2O_3, Antimonorthoantimonat, $SbSbO_4$, und wenig Antimonoxysulfid, Sb_2S_2O, besteht, wird mit $^1/_{10}$ ihres Gewichts rohem Weinstein (der beim Glühen Kaliumcarbonat und Kohle giebt), oder mit 1 Th. Kohle und 0·5 Th. Potasche (Kaliumcarbonat), oder mit $^1/_5$ ihres Gewichts mit concentrirter Natriumcarbonatlösung getränkter Kohle gemengt in einem Thontiegel etwa 1 Stunde lang im Ofen, oder auf dem Heerde eines Flammenofens einer schwachen Glühhitze ausgesetzt, wobei der Sauerstoff der Spiessglanzasche mit der Kohle Kohlendioxyd bildet, das reducirte Antimon unter einer Decke von Alkalicarbonat ausscheidet; es wird gleich in eine mit Talg oder Lehm ausgestrichene eiserne Form ausgegossen. Die Ausbeute beträgt etwa 65 Proc. des Schwefelantimons, das gewonnene Antimon ist weniger eisenhaltig, als das durch Niederschlagsarbeit gewonnene.

Grössere Mengen Antimon werden an mehreren Orten direct aus Erzen dargestellt, z. B. bei London aus Grauspiessglanzerzen von Borneo, bei Marseille aus Senarmontit der algerischen Provinz Constantine, aus Grauspiessglanzerzen von Corsica und Toscana. Oxyd und Oxysulfid enthaltende Erze werden mit Kohle und Soda gemengt geglühet, wobei letztere zur Verschlackung der Gangarten beiträgt und als Decke für das reducirte Antimon dient; fremde Metalle werden durch Zusatz von Kochsalz in Chloride, oder durch das von zugesetztem Glaubersalz durch Kohle gebildete Natriumsulfid in Sulfide verwandelt und diese in die Schlacke übergeführt. Schwefelantimonerze aber werden mit Eisen und Alkalischlacken vom Raffiniren des Antimons geschmolzen; das vom Eisensulfür getrennte Metall wird mit Kochsalzzusatz umgeschmolzen, und unter schwefelhaltiger Schlacke das Metall ausgeschieden.

Reinigung des Antimons. Das käufliche Antimon ist meistens mit Arsen, Eisen, auch mit Blei, Kupfer und etwas Schwefel verunreinigt, erscheint um so grossblättriger krystallisirt, je arsenhaltiger es ist, bedarf zu manchen Verwendungen einer Reinigung, die darauf beruht, dass die fremden Metalle sich leichter als Antimon mit Sauerstoff und Schwefel verbinden, diese geeigneten Sauerstoff- und Schwefelverbindungen entziehen und als Oxyde resp. Sulfide in die Schlacken gehen, unter denen sich reines Antimon abscheidet.

Berzelius wandte zur Reinigung Antimonoxyd an. Von dem gepulverten käuflichen Antimon wurde $^1/_4$ Th. mit Salpetersäure übergossen erhitzt, das entstehende Antimonoxyd oder Antimonorthoantimonat nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen mit dem zurückgebliebenen $^3/_4$ Th. Antimon gemengt, und die Mischung in einem Tiegel unter Umrühren geschmolzen; reines Antimon schied sich unter dem die Oxyde der fremden Metalle aufnehmenden Oxyd aus, und liess sich leicht von letzterem trennen. Die Methode ist brauchbar, nur etwas kostspielig, daher die folgende vorzuziehen.

Nach Liebig's Methode, welche auch von Bensch für gut erklärt worden ist, schmilzt man das käufliche Antimon mit etwas Schwefelantimon und Soda, darauf noch zwei Male nach einander mit Soda allein zusammen. Fremde Metalle, wie Kupfer, Blei, Eisen, vereinigen sich mit dem Schwefel des Schwefelantimons und gehen als Sulfide in die Schlacke, z. B. Kupfer als Kupfersulfid:

$$3\,Cu + Sb_2S_3 = Sb_2 + 3\,CuS;$$

für die vollständige Entfernung des Arsens ist aber nach Bensch die Anwesenheit von etwas Eisen Bedingung, so dass einem eisenfreien Antimon für diese Reinigung etwa 2 Proc. Eisensulfür zugesetzt werden müssen, da nur bei einem Eisengehalt des Antimons das Arsen, etwa als Arsenkies, in die Schlacke geht:

$$6\,As + 3\,Fe_2 + 2\,Sb_2S_3 = 3\,Fe_2As_2S_2 + 2\,Sb_2.$$

Von dem zu reinigenden Metall werden 16 Th. mit 1 Th. Schwefelantimon und 2 Th. calcinirter Soda eine Stunde lang im hessischen Tiegel geschmolzen, nach dem Erkalten der Regulus von der Schlacke getrennt, und dieser nochmals eine Stunde lang mit 1·5 Th., darnach zum dritten Male mit 1 Th. Soda geschmolzen. Zu empfehlen ist es, nach Schiel's Angaben beim dritten einstündigen Schmelzen von Zeit zu Zeit ein Stückchen Chilisalpeter zuzusetzen, um dadurch wenig Natriumantimonat zu bilden, welches in der Schmelzhitze beim Umrühren mit dem Arsen des Antimons Natriumarsenat bildet; dieses geht dann in die Schlacke über.

Auch Schwefel und das überschüssig zugesetzte Schwefelantimon werden aus dem Metall bei diesem wiederholten Schmelzen mit Soda entfernt; sie bilden Natriumsulfid, -thiosulfat, ferner Natriumantimonit und -sulfantimonit, die in die Schlacke gehen:

$$\alpha.\quad 2\,S_2 + 3\,Na_2CO_3 = 2\,Na_2S + Na_2S_2O_3 + 3\,CO_2;$$
$$\beta.\quad 2\,Sb_2S_3 + 2\,Na_2CO_3 = NaSbO_2 + 3\,NaSbS_2 + 2\,CO_2.$$

Am schwierigsten ist Arsen vollständig vom Antimon zu entfernen, doch wird es nach einer von Wöhler angegebenen, von Meyer modificirten Methode ganz arsenfrei erhalten. Gepulvertes Antimon wird mit $1\frac{1}{4}$ Th. seines Gewichts Natriumnitrat (Chilisalpeter) und $\frac{1}{2}$ Th. calcinirter Soda gemischt, das Gemisch in einem Tiegel zum schwachen Glühen gebracht, und mit Wasser ausgezogen. Hierbei werden Arsen und Antimon durch den schmelzenden Salpeter oxydirt, es entstehen Natriumarsenat und Natriumantimonat, von denen ersteres sich in Wasser löst, letzteres fast gar nicht:

$$As_2 + 5\,NaNO_3 + 3\,Na_2CO_3 = 2\,Na_3AsO_4 + 5\,NaNO_2 + 3\,CO_2;$$
$$Sb_2 + 5\,NaNO_3 + Na_2CO_3 = 2\,NaSbO_3 + 5\,NaNO_2 + CO_2.$$

Das Natriumantimonat wird abfiltrirt, nach dem Auswaschen mit Wasser getrocknet, mit $\frac{1}{2}$ Th. seines Gewichts gereinigtem Weinstein gemengt und geschmolzen. Durch die aus dem Weinstein entstehende Kohle wird aus dem Natriumantimonat Antimon reducirt, das sich unter einer Schlacke von aus Weinstein entstandenem Kaliumcarbonat und dem gebildeten Natriumcarbonat ausscheidet:

$$2\,NaSbO_3 + 4\,C = Sb_2 + Na_2CO_3 + 3\,CO.$$

Das so von Arsen zu reinigende Antimon muss jedoch vorher von Kupfer, Blei und Eisen nach Liebig's Methode gereinigt sein, denn sonst enthält das sich bildende Natriumantimonat die

Oxyde dieser Metalle, und das daraus reducirte Antimon die Metalle selbst.

Reines Antimon ist aus verschiedenen reinen Antimonverbindungen direct durch Reduction zu erhalten; allein für seine Darstellung im Grossen sind die Methoden zu kostspielig, ist immerhin eine Reinigung des käuflichen Metalls nach Liebig's und Wöhler's Methode vorzuziehen. Man gewinnt es z. B. durch 15 bis 20 Minuten dauerndes Schmelzen von 10 Th. Algarothpulver (s. unten) mit 8 Th. Natriumcarbonat und 2 Th. Kohle ($2\,SbOCl + Na_2CO_3 + C_2 = Sb_2 + 2\,NaCl + 2\,CO_2 + CO$) (Artus); durch Schmelzen von 8 Th. Antimonoxyd mit 1 Th. Kohle im hessischen Tiegel unter einer Decke von Kochsalz ($Sb_2O_3 + C_3 = Sb_2 + 3\,CO$) (Wittstein); durch heftiges Glühen von Antimonsäure (s. unten) in einem mit Russ ausgefütterten Tiegel ($2\,HSbO_3 + C_5 = Sb_2 + H_2O + 5\,CO$) (Dexter).

Antimon ist ein silber- bis grauweisses, sehr glänzendes, hartes, sprödes, leicht zu pulverndes Metall, zeigt ein ausgezeichnetes blättriges bis körniges krystallinisches Gefüge; auf der Oberfläche der im Handel vorkommenden Brode zeigen sich farrnkrautähnliche Figuren (regulus antimonii stellatus). Es krystallirt in stumpfen, dem Würfel nahe kommenden Rhomboëdern, ist mit Arsen und Tellur isomorph. Sein spec. Gewicht ist 6·707 bis 6·718 (Dexter), es schmilzt bei 425°, verdampft bei starker Rothglühhitze an der Luft oder in einem Gasstrome, jedoch nicht bei Luftabschluss, oder unter einer Schlackendecke in bedeckten Gefässen; es destillirt in einem Strom von Wasserstoffgas bei Weissglühhitze.

Reines Antimon ist an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich; erst bei starkem Erhitzen verbrennt es zu Oxyd, das in weissen, geruchlosen Dämpfen entweicht. Es zersetzt Wasser nicht bei gewöhnlicher Temperatur, nicht nach Zusatz verdünnter Schwefelsäure, aber in Glühhitze zersetzt es darüber geleiteten Wasserdampf, wird unter Entwicklung von Wasserstoffgas zu Oxyd.

Explosives Antimon. Antimonchlorid, auch Antimonbromid und -jodid, werden in saurer Lösung durch einen schwachen, aber constanten galvanischen Strom zersetzt. Wenn der positive Pol in einer Antimonplatte, der negative in einer Kupfer- oder Platinplatte endigt, so überzieht sich letztere allmälig mit einem glänzenden Ueberzuge von „explosivem Antimon", das jedoch kein reines Antimon, sondern eine lose Verbindung des Metalls mit Chlorid, resp. Bromid und Jodid in unbestimmten Verhältnissen ist. Ist es aus einer sauren Antimonchloridlösung von 1·35 spec. Gewicht, oder einer Lösung von 1 Th. Antimonoxyd in 5 bis 6 Th. Salzsäure von 1·12 spec. Gewicht ausgeschieden, so bildet es eine graue, metallisch glänzende, amorphe Masse von 5·78 spec. Gewicht, die sich beim Ritzen, beim Berühren mit einem glühenden Draht unter Wärmeentwicklung zersetzt, beim Erhitzen auf 200° explosionsartig zerstäubt, dabei Antimonchloriddämpfe entwickelt. Unter kaltem Wasser lässt es sich unzersetzt zerreiben, unter 75° warmem zerrieben zerstäubt es aber unter Zischen, das Wasser wird sauer und trübt sich durch gebildetes Antimonoxychlorid. Aus Antimonbromid erhalten erscheint es heller, matter, weniger fest als das vorige, hat nur 5·44 spec. Gewicht, explodirt schon bei 160°, beim Berühren mit glühendem Draht jedoch nur an den erhitzten Stellen; aus Antimonjodid erhalten ist es grauschuppig, hat 5·2 bis 5·8 spec. Gew. und zersetzt sich bei 176° mit weniger Wärmeentwicklung als die vorigen.

Uebrigens verliert dieses explosive Antimon seine Explosionsfähigkeit bei andauerndem Erhitzen unter seiner Zersetzungstemperatur (Gore).

In der Pharmacie wird Antimon nicht oft gebraucht, da die meisten Antimonpräparate aus Schwefelantimon dargestellt werden; aber es wird in der Technik zur Darstellung von Legirungen verwendet. Das Letternmetall der Schriftgiesser ist Blei mit 16 bis 20 Proc. Antimon, Stereotypplatten bestehen aus 70 bis 75 Proc. Blei, 25 bis 20 Proc. Antimon, 5 Proc. Zinn; Brittaniametall ist Zinn mit etwa 10 Proc. Antimon, enthält auch weniger Antimon, dafür 2 Proc. Kupfer und 2 Proc. Wismuth, oder 1 Proc. Kupfer und ½ Proc. Zink; mit Kupfer und Zink in verschiedensten Verhältnissen legirt erscheint Antimon in Bronzen, die wegen ihrer Härte zu Maschinentheilen, namentlich zu Zapfenlagern verwendet werden. Eisenschwarz ist eine Bronzefarbe, welche den damit bestrichenen Gegenständen das Ansehen von blankem Stahl ertheilt, aus fein vertheiltem Antimon besteht, und aus einer Antimonoxydlösung durch Zink erhalten werden soll.

Zu prüfen ist das Antimon auf Arsen: Dies macht sich bei grösserer Menge beim Erhitzen des Antimons auf Kohle in der Löthrohrflamme, bei kleineren Mengen beim Erhitzen des Antimonpulvers mit etwas Kohle in einem eisernen Löffel durch auftretenden Knoblauchgeruch bemerkbar. Wird arsenhaltiges Antimon gepulvert mit Natriumnitrat und Natriumcarbonat gemengt geschmolzen, und die Schmelze nach dem Erkalten mit weingeisthaltigem Wasser ausgezogen, so bleibt Natriumantimonat ungelöst, Natriumarsenat wird gelöst (S. 595). Die filtrirte Lösung giebt mit Schwefelsäure neutralisirt und durch Erhitzen von Weingeist befreit mit Magnesiamixtur (S. 528) einen weissen Niederschlag von Ammonmagnesiumarsenat; sie scheidet nach genauem Neutralisiren mit Salpetersäure mit Silbernitrat vermischt rothbraunes Silberarsenat aus; sie giebt mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt, zur Trockne verdampft und erhitzt, bis sich kein rothgelbes Stickstoffdioxydgas mehr entwickelt, einen zuletzt schmelzenden Rückstand, dessen wässrige Lösung in den Marsh'schen Apparat gebracht Arsenwasserstoffgas entwickelt; bei arsenfreiem Antimon würden in dieser Lösung keine Reactionen eintreten. Auf Blei: Bleihaltiges Antimon giebt vor dem Löthrohr auf Kohle erhitzt erst einen weissen, im Feuer flüchtigen Beschlag von Antimonoxyd, zuletzt nach vollständiger Verbrennung einen gelben, feuerbeständigen Bleioxydbeschlag; aus seiner Lösung in Königswasser würde Weingeist weisses, in Salzsäure unlösliches Bleichlorid, oder Weingeist und etwas Natriumsulfat weisses, in Ammoniumtartrat lösliches Bleisulfat ausscheiden. Auf Blei, Kupfer, Eisen: Das fein gepulverte Antimon wird mit ½ Th. seines Gewichts Salpetersäure erhitzt, nach Zusatz von Wasser die Lösung vom ungelöst bleibenden Antimonoxyd abfiltrirt, das Filtrat zur Entfernung der Salpetersäure zur Trockne verdunstet, und der dabei bleibende Rückstand in Wasser gelöst. Die klare Lösung wird bei Gegenwart von Kupfer und Blei durch Wasserstoffsulfid braunschwarz gefällt werden, bei Gegenwart von Kupfer sich auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak blau färben, bei Gegenwart von Eisen mit Kaliumsulfocyanid roth werden und mit Kaliumferrocyanür Berlinerblau abscheiden. Hätte sich der Rückstand vom Eindampfen der Lösung nicht ganz in Wasser gelöst, so könnte das ungelöst Gebliebene weisses Bleisulfat sein, das aus dem Blei und Schwefel des Antimons entstanden sich mit Wasserstoffsulfidwasser braun färben würde. Auf Schwefel: Die Lösung des Antimons in Königswasser würde etwa vorhanden gewesenen Schwefel als Schwefelsäure enthalten, in Folge dessen nach Zusatz von Wasser und Filtriren mit Bariumchlorid weisses Bariumsulfat ausscheiden.

Zu erkennen ist Antimon an seinem Verhalten beim Erhitzen in der Löthrohrflamme auf Kohle: Es schmilzt, verbrennt zu Oxyd, das als weisser, geruchloser Rauch entweicht, sich als weisser, beim Erhitzen flüchtiger Beschlag absetzt; das geschmolzene Metall glüht noch nach dem Erhitzen kurze Zeit fort, stösst eine weisse Rauchsäule von Antimonoxyd aus; das glühende Metallkorn auf der Kohle aber umkleidet sich beim Erkalten mit einem Netz von weissen, glänzenden, säulenförmigen Krystallen von Antimonoxyd, zertheilt sich beim Herabfallen auf den Tisch in unzählige kleine Kügelchen, die umher hüpfen und ihren Weg mit Punkten von weissem Antimonoxyd bezeichnen. Antimonpulver giebt mit Salpeter ein Gemenge, das beim Erhitzen heftig verpufft, mit Kaliumchlorat ein solches, das nicht nur beim Erhitzen, sondern auch durch Schlag verpufft; verdünnte Salpetersäure verwandelt es in weisses Antimonoxyd, concentrirte in weisse Antimonsäure, beide lösen sich in der Säure nicht (Unterschied von Arsen). In kalter Schwefelsäure ist es nicht löslich, nur in heisser concentrirter Säure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd; in concentrirter Salzsäure löst es sich selbst beim Erwärmen kaum, aber leicht in Königswasser, in Salzsäure unter Zusatz von Kaliumchlorat, in chlorhaltiger Salzsäure zu Antimontrichlorid und -pentachlorid, in deren Lösungen das Antimon leicht zu erkennen ist (s. unten).

Antimonverbindungen färben die Spitze einer Flamme graugrün, ohne dass ein Geruch bemerkbar wäre, geben mit Soda und Kaliumcyanid gemengt in Glühhitze ein sprödes Antimonkorn, beim Glühen vor dem Löthrohr auf Kohle einen weissen Antimonoxydbeschlag, der sich, ausser durch seine Flüchtigkeit beim Erhitzen, dadurch auszeichnet, dass er beim Befeuchten mit ammoniakalischer Silbernitratlösung schwarz wird. Sie geben ferner beim Glühen mit Natriumnitrat und -carbonat weisses, in Wasser unlösliches Natriumantimonat, und verlieren mit Ammoniumchlorid gemischt in Glühhitze ihr Antimon als flüchtiges Chlorid.

Bei quantitativen Bestimmungen des Antimons wird es selten regulinisch abgeschieden und gewogen, in der Regel in Antimontrisulfid oder Antimonorthoantimonat übergeführt und deren Menge gewichtsanalytisch bestimmt, oder in Antimonoxyd verwandelt, und durch dessen Oxydation zu Antimonsäure seine Menge maassanalytisch ermittelt.

a) Als Antimontrisulfid, Sb_2S_3. Antimonmetall wird in Königswasser, in Wasser unlösliche Antimonverbindungen werden in warmer concentrirter Salzsäure gelöst, wobei jedoch die Lösung nicht kochen darf, weil etwas Chlorid sich verflüchtigen würde. Soll Antimonchloridlösung durch Verdampfen concentrirt werden, so kann das nur nach Zusatz von überschüssigem Alkali erfolgen; soll sie mit Wasser verdünnt werden, so muss ihr vorher Weinsäure zugesetzt werden, damit sie durch Wasser nicht Oxychlorid ausscheidet, nicht trübe wird.

Die Lösung einer gewogenen Menge des zu prüfenden Antimonoxyds oder der zu untersuchenden Antimonoxydverbindung, welche etwas überschüssige Salzsäure enthält und nach Zusatz von Weinsäure mit Wasser ziemlich verdünnt worden ist, wird in einem Glaskolben erwärmt, mit gewaschenem Wasserstoffsulfidgas gesättigt, dabei allmälig bis zum Sieden erhitzt, und dieses etwa 20 Minuten unterhalten, dann an einem warmen Orte bedeckt einige Zeit stehen gelassen. Das gefällte orangerothe Antimontrisulfid ist dann dicht und körnig ausgeschieden. Um den Ueberschuss von Wasserstoffsulfid möglichst zu entfernen, wird Kohlendioxydgas durch die Lösung geleitet. Ist darnach der Niederschlag abgesetzt, so wird er ohne Unterbrechung auf einem bei 100⁰ getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, mit sehr wenig Wasserstoffsulfid enthaltendem Wasser rasch und vollständig ausgewaschen, das Filter mit Niederschlag genau bei 100⁰ ausgetrocknet und gewogen. Gewicht des Filters mit Inhalt ÷ Gewicht des Filters = Gewicht des gefällten Antimontrisulfids.

Das gefällte Trisulfid enthält noch etwa 2 Proc. Wasser; es kann auch freien Schwefel enthalten und enthält ihn stets, wenn die Antimonlösung Salpetersäure oder Chlor enthielt. Beide würden das Trichlorid in Pentachlorid verwandelt haben, und dann würde dem Trisulfid auch Pentasulfid beigemischt sein können. Es ist daher eine Prüfung des gefällten, gewogenen Antimontrisulfids auf freien Schwefel und Pentasulfid geboten. Sie besteht darin, dass man eine Probe desselben mit concentrirter Salzsäure erwärmt: Löst es sich klar auf, so ist der Niederschlag schwefelfreies Trisulfid; ein unlöslicher Rückstand ist beigemengter, oder aus dem als Antimontrichlorid sich lösenden Pentasulfid abgeschiedener Schwefel. Im ersteren Falle wird der noch übrig gebliebene Niederschlag vom Filter abgenommen, in einem gewogenen Porcellanschiffchen abgewogen, dieses in ein etwa 2 dm langes Glasrohr geschoben, und durch letzteres ein langsamer Strom von trocknem Kohlendioxydgas geleitet, während das Glasrohr an der Stelle, wo das Schiffchen liegt, mit einer Gasflamme vorsichtig so lange erhitzt wird, bis das orangerothe Antimontrisulfid schwarz geworden ist. Dann ist es wasserfrei. Nach vollständigem Erkalten wird das Schiffchen herausgezogen und gewogen. Gewicht des Schiffchens mit Inhalt ÷ Gewicht des Schiffchens = Gewicht des Antimontrisulfids, das auf das Gewicht des schon vorhin gewogenen ersten Niederschlages zu berechnen ist.

Im zweiten Falle, wenn das Antimontrisulfid Schwefel hinterliess, wird mit dem übrig gebliebenen Niederschlag ebenso verfahren, nur wird das Porcellanschiffchen weit stärker und so lange erhitzt, bis kein Schwefel mehr ausgetrieben wird. Der Rückstand ist wasser- und schwefelfreies Antimontrisulfid, sein Gewicht wird auf das des ersten Niederschlages verrechnet:

100 Th. Sb_2S_3 = 71·43 Th. Sb
134·82 „ $SbCl_3$
177·08 „ $SbCl_5$
85·71 „ Sb_2O_3
95·23 „ Sb_2O_5
119·05 „ Sb_2S_5.

Sehr zweckmässig ist es auch, nach Bunsen's Angaben das erhaltene Trisulfid in Antimonorthoantimonat überzuführen (s. unten) und aus dessen Gewichtsmenge die des Antimons, resp. der Antimonverbindungen zu berechnen.

b) Als Antimonorthoantimonat, Sb_2O_4. Ist das Antimon im Antimonoxyd, oder in einer Antimonoxydverbindung mit in der Hitze flüchtiger Sauerstoffsäure zu bestimmen, so wird eine abgewogene Menge derselben in einen gewogenen Porcellan- oder Platintiegel gebracht, mit wenig concentrirter Salpetersäure befeuchtet, vorsichtig zur Trockne verdampft und zuletzt so lange geglüht, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt. Die Salpetersäure hat das Antimonoxyd, oder das der Verbindung oxydirt, das Oxydationsproduct ist und bleibt unverändert beim Glühen Sb_2O_4. Ist das Antimon in Antimonsäure zu bestimmen, so ist das Abdampfen mit Salpetersäure nicht nöthig, sie verliert beim Glühen Sauerstoff und wird zu Antimonorthoantimonat. Gewicht des Tiegels mit Glührückstand ÷ Gewicht des Tiegels = Gewicht des Orthoantimonats.

Um Antimontrisulfid in Antimonorthoantimonat überzuführen, wird es bei bedeutenderem Schwefelgehalt erst in oben angegebener Weise, oder durch Ausziehen mit Kohlenstoffsulfid von Schwefel befreit, in einen gewogenen Porcellantiegel gebracht, darin erst mit einigen Tropfen Salpetersäure von 1·42 spec. Gew. befeuchtet, dann mit der 8- bis 10fachen Menge rauchender Salpetersäure übergossen und die Säure allmälig im Wasserbade verdunsten gelassen. Der Schwefel scheidet sich hierbei erst ab, wird aber durch die Salpetersäure während des Abdunstens vollständig zu Schwefelsäure oxydirt; sie bleibt neben Antimonsäure im Tiegel zurück. Der Tiegel wird nun einige Zeit schwach geglüht, dadurch alle Schwefelsäure verjagt und die Antimonsäure unter Sauerstoffverlust in Antimonorthoantimonat verwandelt. Gewicht des Tiegels mit Inhalt ÷ Gewicht des Tiegels = Gewicht des entstandenen Orthoantimonats (**Bunsen**):

100 Th. Sb_2O_4 = 78·94 Th. Sb
149·01 „ $SbCl_3$
195·72 „ $SbCl_5$
94·73 „ Sb_2O_3
105·26 „ Sb_2O_5
110·52 „ Sb_2S_3
131·57 „ Sb_2S_5.

c) **Eine maassanalytische Bestimmung des Antimons** ist von **F. Mohr** angegeben; sie gründet sich darauf, dass Antimonoxyd in alkalischer Lösung, namentlich viel Alkalicarbonat enthaltender Lösung, durch Jod in Antimonsäure übergeführt wird, dass also aus der dazu verbrauchten Menge Jod die des Antimonoxyds, auch jeder anderen Antimonverbindung berechnet werden kann:

$$\underbrace{Sb_2O_3}_{\substack{288\\(7{\cdot}2)}} + \underbrace{2\,J_2}_{\substack{508\\(12{\cdot}7)}} + 3\,Na_2CO_3 + H_2O = 2\,NaSbO_3 + 4\,NaJ + 3\,CO_2.$$

Es werden dazu gebraucht: Eine $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung (S. 216), 1 cbcm = 0·0127 g J, = 0·0072 g Sb_2O_3, = 0·006 g Sb; ferner dünner Stärkmehlkleister.

Von der zu bestimmenden Antimonoxydverbindung wird so viel abgewogen, als etwa 0·1 g Antimonoxyd entspricht. Diese Menge wird in 10 cbcm Wasser unter Zusatz von Weinsäure gelöst, die Lösung mit Natriumcarbonat fast neutralisirt; dazu werden etwa 20 cbcm einer kalt gesättigten wässrigen Natriumhydrocarbonatlösung gesetzt, und die klare Mischung nach Zusatz von etwas Stärkmehlkleister mit $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung tropfenweis aus einer Bürette versetzt, bis die Flüssigkeit beim Umrühren eben blau erscheint und auch blau bleibt, bis also eben etwas Jod im Ueberschuss zugesetzt ist, das mit dem Stärkmehl blaues Jodstärkmehl bildet. Nach der verbrauchten Anzahl cbcm Jodlösung ist mit Berücksichtigung obiger Zahlen die Menge des Antimons leicht zu berechnen.

Verbindungen des Antimons. Dass Antimon beim Erhitzen unter Luftzutritt, beim Einwirken von Salpetersäure, von heisser concentrirter Schwefelsäure, beim Erhitzen mit Salpeter oder Kaliumchlorat sich oxydirt, ist schon gesagt, das durch Schwefelsäure gebildete Oxyd verbindet sich sogleich mit der Säure zu Sulfat; die beim Schmelzen mit Salpeter und Kaliumchlorat entstehende Sauerstoffverbindung tritt mit dem Alkali zu Antimonat zusammen; selbst gewissen Metalloxyden, wie Quecksilberoxyd, Bleioxyd, Braunstein entzieht das Antimon ganz oder theilweis Sauerstoff, wenn es mit ihnen zusammen erhitzt wird. Mit Chlor, Brom und Jod vereinigt es sich leicht; erwärmtes Antimonpulver verbrennt im Chlorgas oder Bromdampf lebhaft zu Chlorid, resp. Bromid; beim Lösen des Antimons in Königswasser entstehen Chloride. Mit Schwefel vereinigt es sich direct beim Zusammenschmelzen zu Trisulfid, mit Phosphor, wenn er auf schmelzendes Antimon geworfen wird, mit Arsen schmilzt es zusammen. Es vereinigt sich nicht direct mit Wasserstoff; wenn dieser aber im Entstehungsmomente mit Antimonverbindungen in saurer Lösung zusammentrifft, oder wenn gewisse Antimonlegirungen, wie Antimonzink, mit verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht werden, so entsteht Antimonwasserstoff. Antimon schmilzt schon bei nicht zu hoher Temperatur mit Metallen in verschiedenen Verhältnissen zu meistens sehr harten, glänzenden, doch leicht schmelzbaren Legirungen zusammen, die bei grösserem Antimongehalt spröde und brüchig sind, zum Theil in der Technik verwendet werden, jedoch nicht als eigentliche chemische Verbindungen angesehen werden können.

Mit Wasserstoff ist nur eine Verbindung des Antimons bekannt, die insofern pharmaceutisches Interesse bietet, als sie leicht mit Arsenwasserstoff verwechselt werden kann.

Antimonwasserstoff, Wasserstoffantimonidgas, SbH_3, in seiner Constitution mit Ammoniak und Arsenwasserstoff übereinstimmend, ist 1837 von Thompson und Pfaff entdeckt, ganz frei von Wasserstoff bisher nicht erhalten. Bildet sich, wenn Wasserstoff im Entstehungsmomente mit chlor- und salpetersäurefreien sauren Lösungen von Antimonverbindungen zusammentrifft, also Zink und verdünnte Schwefelsäure mit Antimonoxyd, Antimonsäure, deren Salzen, Antimonchloriden zusammengebracht werden, z. B.:

$$Sb_2O_3 + 3\,Zn + 3\,H_2SO_4 = 2\,SbH_3 + 3\,ZnSO_4 + 3\,H_2O;$$

oder wenn Antimonkalium mit Wasser, Antimonzink mit verdünnter Schwefelsäure übergossen werden. Um das Gas möglichst frei von Wasserstoff zu erhalten, schmilzt man 2 Th. Zink und 1 Th. Antimon (Capitaine), oder 3 Th. Zink und 2 Th. Antimon (Lassaigne) in einem bedeckten Tiegel zusammen, giesst die geschmolzene Masse in Wasser unter Umrühren, bringt 1 Th. der gekörnten Legirung mit 5 Th. verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) in den für Wasserstoffentwicklung (S. 193) angegebenen Apparat, leitet das sich entwickelnde Gas durch ein mit Calciumchlorid gefülltes Glasrohr, und sammelt es so getrocknet unter einer mit Quecksilber gefüllten und abgesperrten Glasglocke.

Ziemlich frei von Wasserstoff wird es erhalten, wenn eine concentrirte Lösung von Antimonchlorid in Salzsäure mit Natriumamalgam zusammenkommt, wobei das Natrium mit dem Chlor der Salzsäure und des Antimonchlorids, der frei werdende Wasserstoff mit dem Antimon zusammentritt (Humpert), oder wenn solche Lösung auf eine grosse Menge gekörntes, oder gepulvertes Zink tröpfelt, wobei das Zink wie vorhin das Natrium wirkt (Jones).

Antimonwasserstoffgas ist farblos, riecht ekelerregend, ist leicht entzündlich, verbrennt mit graugrüner Flamme zu Wasser und als weisser Rauch entweichendem Antimonoxyd. Wird in den oberen Theil der Flamme ein kalter Gegenstand, eine Porcellanschale, gehalten, so scheidet sich ein schwarzer Antimonfleck darauf aus; ein Antimonspiegel zeigt sich beim Hindurchgehen des Gases durch ein an einer Stelle glühendes Rohr innen vor und hinter der erhitzten Stelle. Es zeigt Antimonwasserstoffgas in diesem Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit Arsenwasserstoffgas (S. 546), ist von ihm aber doch zu unterscheiden, namentlich sind Antimonflecken und Antimonspiegel von Arsenflecken und Arsenspiegeln verschieden, s. S. 581. Es wirkt in mässiger Menge eingeathmet nicht schädlich, scheint aber in grösseren Mengen eingeathmet giftig zu sein.

In Wasser ist Antimonwasserstoffgas wenig löslich, über Wasser aufbewahrt zersetzt es sich langsam unter Abscheidung von fein vertheiltem Antimon an den Wandungen des Gefässes. Mit überschüssigem Sauerstoff gemengt verpufft das Gemenge beim Hindurchschlagen des elektrischen Funkens, es entstehen Wasser und Antimonoxyd. Oxydirend wirkende Stoffe oxydiren seine beiden Elemente, Chlor zersetzt es langsam, Brom und Jod wirken ähnlich, jedoch weniger energisch, mit Phosphortrichlorid zersetzt es sich nicht, mit Phosphorpentachlorid sehr wenig (Unterschied von Arsenwasserstoff). Concentrirte Schwefelsäure, oder Kaliumhydroxyd zersetzen es unter Ausscheidung von Antimon, in wässrige Kaliumhydroxydlösung geleitet scheidet es nach Jones einen schwarzen Niederschlag von $SbOH_3$ aus, der bald in Sb_2O übergeht (Unterschied von AsH_3). Antimonwasserstoff reducirt gewisse Metallsalzlösungen wie Arsenwasserstoff, wirkt aber doch verschieden, scheidet z. B. aus einer verdünnten wässrigen Silbernitratlösung alles Antimon neben Silber, oder nach Lassaigne als Antimonsilber aus (s. S. 583), erzeugt auf einem mit Quecksilberchloridlösung getränkten Seidenpapier einen dunkelgrauen Fleck (s. S. 547) (Mayençon und Bergeret).

Mit Chlor verbindet sich Antimon leicht und direct zu zwei Verbindungen:

$SbCl_3$ Antimontrichlorid, Antimonchlorür,
$SbCl_5$ Antimonpentachlorid,

von denen die erste Verbindung in salzsaurer Lösung in der Pharm. germanica aufgenommen ist.

Antimontrichlorid (Antimonchlorür), Stibium chloratum, $SbCl_3$. Es bildet sich beim Einwirken mässiger Mengen Chlor auf Antimon, oder von Antimonpulver auf Antimonpentachlorid; erwärmtes Antimonpulver verbrennt im Chlorgase je nach Menge desselben zu Tri- oder Pentachlorid; es entsteht beim Lösen von Antimonpulver in heisser Salzsäure unter allmäligem Zusatz von geringen Mengen Salpetersäure und einem Ueberschuss von Antimonpulver, beim Lösen von Antimonoxyd in Salzsäure ($Sb_2O_3 + 6\,HCl = 2\,SbCl_3 + 3\,H_2O$), von Oxychlorid in Salzsäure ($Sb_4O_5Cl_2 + 10\,HCl = 4\,SbCl_3 + 5\,H_2O$), von Schwefelantimon in Salzsäure unter Entwicklung von Wasserstoffsulfid ($Sb_2S_3 + 6\,HCl = 2\,SbCl_3 + 3\,H_2S$); ferner wenn Antimonwasserstoff und Chlor zusammentreffen, wenn Phosphortrichlorid auf Antimonpentoxyd einwirkt ($Sb_2O_5 + 2 PCl_3 = 2 SbCl_3 + P_2O_5$) (**Michaelis**).

Antimontrichlorid wurde schon im 15. Jahrhundert durch Destillation eines Gemisches von 1 Th. Schwefelantimon und 3 Th. Quecksilberchlorid gewonnen; das überdestillirende Antimonchlorid erstarrte im Hals der Retorte und in der Vorlage zu einer butterweichen Masse (Butyrum antimonii), das zurückbleibende Quecksilbersulfid aber wurde hinterher durch stärkeres Erhitzen sublimirt, und als Cinnabar antimonii verbraucht ($Sb_2S_3 + 3 HgCl_2 = 2 SbCl_3 + 3 HgS$). Später wurden Schwefelantimon oder antimonoxydhaltige Präparate, wie Spiessglanzasche, Spiessglanzsafran (s. unten) mit Kochsalz und Schwefelsäure gemischt destillirt, beispielsweise 2 Th. Spiessglanzsafran, 6 Th. Kochsalz, 4 Th. Schwefelsäure und 2 Th. Wasser, wobei erst Wasser, dann Salzsäure, endlich Antimontrichlorid überdestillirte. Jetzt stellt man es aus einer Lösung von Schwefelantimon in Salzsäure dar, destillirt sie nach Klärung aus einer nur zur Hälfte davon gefüllten Glasretorte mit weitem Halse, wobei erst Salzsäure, dann eine salzsaure Lösung des Trichlorids übergeht, was an der milchigen Trübung von Wasser durch einen Tropfen des Destillates zu erkennen ist. Wenn schliesslich aber ein Tropfen des Destillates sogleich erstarrt, so wird eine ganz trockne Vorlage vorgelegt und die Temperatur langsam so gesteigert, dass das Antimontrichlorid bis auf einen kleinen Rest überdestillirt; im Retortenhals und in der Vorlage verdichtet sich das Destillat zu einer festen Masse.

Diese Destillation ist keine leichte Arbeit, da die Lösung sehr unruhig siedet, stark aufwallt, stösst, leicht überspritzt, und dabei nicht selten die Retorte zerspringt. Um das zu verhüten, muss man darauf achten, dass die Lösung nicht grössere Mengen Bleichlorid enthält, das sich aus bleihaltigem Schwefelantimon bilden und lösen kann, beim Destilliren der Lösung aber nicht übergeht, sondern bei zunehmender Concentration derselben sich pulvrig abscheidet und das stossweise Sieden verursacht. Bleichloridhaltige Antimonchloridlösung muss erst in einer Porcellanschale ziemlich weit eingedampft werden, dann einige Zeit stehen, damit sich das Bleichlorid abscheidet, endlich durch Asbest filtrirt, erst dann destillirt werden. Ruhiges Sieden der Lösung wird auch dadurch erreicht, dass man eine Retorte mit breitem, flachen Boden verwendet, sie auf Kohlenfeuer nicht unter dem Boden, sondern an ihrer Wandung erhitzt, einige Stückchen Platinblech oder Platindraht, oder eine herausragende offene Glasröhre hinzulegt, oder so viel Glasstücke dazuwirft, dass sie über das Niveau der Flüssigkeit hervorragen.

Antimontrichlorid bildet eine feste, weisse, durchscheinende, krystallinische Masse, die bei 73° schmilzt, bei 223° siedet, an der Luft raucht, Feuchtigkeit aufnimmt und zu einem klaren Oel zerfliesst. Es ist in Kohlenstoffsulfid und Aether, in wenig Wasser und mehr Weingeist unzersetzt klar löslich, mit mehr Wasser aber, oder beim Erhitzen seiner weingeistigen Lösung verwandelt es sich in weisses Oxychlorid (s. unten); Weinsäure verhindert die Zersetzung durch Wasser, Salzsäure löst das gebildete Oxychlorid wieder auf. Geschmolzen löst es in Siedhitze 6 bis 7 Proc. Antimonoxyd unter Bildung von Oxychlorid, ebenso viel Antimontrisulfid unter Bildung von Schwefelchlorid. Mit trocknem Ammoniakgas vereinigt es sich zu einer festen, weissen, spröden Verbindung, mit Antimonwasserstoffgas zersetzt es sich unter Abscheidung von Antimon ($SbCl_3 + SbH_3 = Sb_2 + 3HCl$). Mit den Chloriden vieler Metalle, namentlich der Alkalimetalle, geht es Verbindungen ein, wenn die gemischten Lösungen beider langsam verdunsten, z. B. mit Kaliumchlorid $= 2KCl, SbCl_3$ und $3KCl, SbCl_3$, mit Ammoniumchlorid $= 2NH_4Cl, SbCl_3$.

Wird die Lösung des Antimontrisulfids in Salzsäure nicht ganz destillirt, sondern nur so weit, bis Trichlorid überzugehen beginnt, so hinterbleibt eine concentrirte Lösung von Antimontrichlorid in Salzsäure, welche in der Pharm. germanica aufgenommen und

Liquor stibii chlorati, Spiessglanzbutter (Butyrum antimonii s. stibii) genannt ist. Das Präparat wurde früher durch Lösen von Antimonoxyd in Salzsäure, und Verdünnen der Lösung mit verdünnter Salzsäure bis zu 1·35 spec. Gewicht dargestellt. Jetzt wird nach der Pharmacopoe 1 Th. fein gepulvertes Schwefelantimon in einem Glaskolben mit 5 Th. reiner Salzsäure übergossen, bei allmälig steigender Hitze digerirt, bis das gebildete Wasserstoffsulfidgas ausgetrieben ist. Die erkaltete Lösung wird durch Asbest filtrirt, dann aus einer Retorte destillirt, bis das Destillat Wasser trübt, endlich der Rückstand in der Retorte mit so viel verdünnter Salzsäure gemischt, bis sein spec. Gewicht 1·34 bis 1·36 beträgt:

$$\underbrace{Sb_2S_3}_{\substack{336\\(1)}} + \underbrace{6\,HCl}_{\substack{219\\(0{\cdot}651)\\(2{\cdot}6\ 25\text{proc. Säure})}} = \underbrace{2\,SbCl_3}_{\substack{453\\(1{\cdot}34)}} + 3\,H_2S.$$

Die vorgeschriebene Menge Salzsäure ist fast doppelt so gross, als die Rechnung verlangt; sie muss aber in solchem Ueberschuss genommen werden, damit das entstehende Trichlorid sich lösen kann, denn in Salzsäure ist es löslich, durch Wasser wird es zersetzt. Anfangs wirkt die Säure lebhaft auf das Schwefelantimon ein, so dass sie in kleinen Portionen zugesetzt werden muss, um ein Ueberschäumen der Mischung zu verhüten, später hört die Reaction zwischen beiden fast auf, so dass sie durch mässiges Erwärmen unterstützt werden muss. Wittstein hat vorgeschlagen, um die Lösung zu befördern, halb so viel Salpetersäure von 1·2 spec. Gewicht hinzuzusetzen als Schwefelantimon genommen ist; dann bildet sich freies Chlor, das vereinigt sich mit dem Antimon unter Abscheidung von klumpig zusammenballendem Schwefel. Ein Theil des Schwefels wird aber auch zu Schwefelsäure oxydirt, die Lösung enthält dann Antimonsulfat, und eben deshalb ist ein so grosser Salpetersäurezusatz zur Gewinnung einer reinen Antimonchloridlösung nicht zu empfehlen, ein geringer aber zur Beschleunigung der Lösung wohl anwendbar. Dass dabei frei werdendes Chlor auch zur Bildung von Antimonpentachlorid Veranlassung giebt, ist weniger zu berücksichtigen, da es beim Destilliren wieder in Trichlorid zersetzt wird.

Das Schwefelantimon des Handels ist oft mit Arsen, Blei, Eisen, nicht selten auch mit Kupfer verunreinigt. Enthält es Arsen, so muss man weniger Salzsäure, als vorgeschlagen ist, anwenden, das Schwefelantimon nicht ganz lösen, damit der grösste Theil des Schwefelarsens ungelöst bleibt. Ist die Lösung aber doch arsenhaltig, so muss man sie bis zum Destilliren von Antimontrichlorid erhitzen, damit das Arsen als Trichlorid mit der Salzsäure übergehen kann. Enthält es Blei, so muss seine Lösung ziemlich weit eingedampft werden, und so einige Zeit stehen, damit das Bleichlorid zum grössten Theil auskrystallisirt und abfiltrirt werden kann. Ein kleiner Rest bleibt aber gelöst, er wird nebst etwas gelöstem Kupferchlorid und Eisenchlorür beim Abdestilliren der Salzsäure nicht übergehen. Wenn aber die Pharmacopoe doch ein blei- und kupferfreies Präparat verlangt, so muss man, um das zu gewinnen, entweder von vornherein ein kupfer- und bleifreies Schwefelantimon verwenden, oder die Antimonlösung ganz überdestilliren, wodurch sie dann auch eisenfrei wird. Sobald die Salzsäure von der Lösung abdestillirt ist und Antimontrichlorid überzugehen beginnt, wird die Vorlage gewechselt, mit der oben angeführten Vorsicht das Ganze bis auf einen kleinen Rest überdestillirt, und das Destillat mit verdünnter Salzsäure bis zu dem verlangten specifischen Gewicht gemischt.

Nach der Pharm. germ. soll das Präparat eine klare, ölige, gelbliche Flüssigkeit sein; die gelbliche Farbe rührt von einem Eisengehalt her, ist sie destillirt, also eisenfrei, so erscheint sie farblos. Sie schmeckt stark sauer, metallisch, ätzt, raucht an der Luft, lässt sich mit wenig Wasser, mit mehr kaltem Weingeist unzersetzt und klar mischen, scheidet aber auf Zusatz von vielem Wasser fast alles Antimon als weisses Oxychlorid aus (S. 611); Weinsäure und grössere Mengen Salzsäure verhindern jedoch diese Fällung. Es dient in der Medicin nur selten noch als Aetzmittel, in der Pharmacie zur Darstellung von Antimonoxyd; mit Oel gemischt wird es zum Brüniren von Eisen, z. B. von Gewehrläufen, zum Beizen von Silber gebraucht, wobei Antimon auf diesen Metallen sich abscheidet; ferner dient es zum Gelbbeizen des Leders, zur Gewinnung von Lackfarben, die sich bei seinem Zusatz zu wässrigen Abkochungen von Farbehölzern ausscheiden, gefärbte Antimonoxychloride sind.

Zu prüfen ist das Präparat auf vollständige Flüchtigkeit bei mässigem Erhitzen; Blei-, Kupfer- Eisenverbindungen würden einen Rückstand hinterlassen. Auf Arsen: In dem Marsh'schen Apparat mit Zink und verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht wird es bei Gegenwart selbst kleinster Mengen Arsen neben Antimonwasserstoffgas auch Arsenwasserstoffgas entwickeln; das Gas wird in verdünnte Silbernitratlösung geleitet Silber und Antimon metallisch ausscheiden, die filtrirte Lösung aber bei genauem Neutralisiren mit Ammoniak gelbes, in Ammoniak oder Salpetersäure lösliches Silberarsenit abscheiden. Auf Blei: Mit wenigstens gleichem Volumen Weingeist gemischt scheidet das Präparat selbst bei geringem Bleigehalt weisses Bleichlorid aus. Auf Blei, Kupfer, Eisen: Mit 4 bis 5 Vol. Wasser gemischt, filtrirt giebt das klare Filtrat nach Zusatz von etwas Weinsäure bei Anwesenheit von Blei mit Natriumsulfat einen weissen Niederschlag von Bleisulfat, bei Anwesenheit von Kupfer mit Kaliumferrocyanür einen rothbraunen Niederschlag von Kupferferrocyanür, bei Anwesenheit von Eisen mit Kaliumferrocyanür einen blauen Niederschlag von Ferriferrocyanür; das Filtrat wird auch bei Gegenwart von Kupfer beim Uebersättigen mit Ammoniak blau, bei Gegenwart von Eisen nach Zusatz von etwas Salpetersäure mit Kaliumsulfocyanid roth gefärbt.

Zu erkennen ist Antimon im Trichlorid, auch in allen Lösungen des Oxyds und der Oxydverbindungen in Salzsäure, an folgenden Reactionen: Wasser fällt aus der Lösung weisses Antimonoxychlorid, jedoch nicht bei Gegenwart von Weinsäure; Wasserstoffsulfid und Ammoniumhydrosulfid fällen daraus orangerothes, im Ueberschuss des letzteren Reagens, in heisser Salzsäure, in siedender Alkalihydroxydlösung lösliches Antimontrisulfid, das in Ammoniak und Ammoniumcarbonat sich kaum löst, aus seiner Lösung in Ammoniumhydrosulfid und Alkalihydroxyd sich durch Salzsäure und andere Säuren ausscheiden lässt; es ist auch in einer grösseren Menge siedender Kaliumcarbonatlösung löslich, scheidet sich aber beim Erkalten der Lösung grösstentheils wieder als kermesbraunes, oxydhaltiges Antimontrisulfid aus (s. Kermes minerale). Das Trisulfid wird abfiltrirt und getrocknet beim Erhitzen im Glasröhrchen unter Wasserabgabe grauschwarz, mit Salpeter gemischt in kleinen Portionen in einen glühenden Tiegel eingetragen in Kaliumantimonat und Kaliumsulfat verwandelt, und beim Schmelzen mit Kaliumcyanid unter Bildung von Kaliumsulfocyanid grösstentheils zu Metall reducirt ($Sb_2S_3 + 3\,KCy = Sb_2 + 3\,KCyS$). Alkalihydroxyd, Ammoniak, Alkalicarbonat fällen aus Antimontrichloridlösung weisses, voluminöses Antimonoxyd, das in grossem Ueberschuss des ersten Reagens leicht, in Ammoniak weniger und erst beim Erhitzen, in dem Alkalicarbonat kaum löslich ist; Silbernitrat fällt aus der Lösung von Antimonoxyd in Kaliumhydroxydlösung ($KSbO_2$) einen braunschwarzen Niederschlag von Silberoxydul und Silberoxyd, von denen letzteres in Ammoniak löslich, ersteres unlöslich ist ($KSbO_2 + 6\,KOH + 6\,AgNO_3 = Ag_4O + Ag_2O + KSbO_3 + 3\,H_2O + 6\,KNO_3$). Goldchlorid fällt aus Antimontrichloridlösung metallisches Gold, namentlich beim Erhitzen der nicht zu wenig Salzsäure enthaltenden Lösung ($3\,SbCl_3 + 2\,AuCl_3 = Au_2 + 3\,SbCl_5$). Zink scheidet aus der in einem Platingefässe befindlichen Lösung schwarzes, das Platin fest bedeckendes Antimon aus.

Wird eine chlor- und salpetersäurefreie Antimontrichloridlösung, oder die Lösung des Antimonoxyds oder der Antimonoxydverbindungen in Salzsäure, mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in einen Marsh'schen Apparat, wie er S. 560 und 579 beschrieben ist, gebracht, so entwickelt sich neben Wasserstoff auch Antimonwasserstoffgas.

Antimonoxychloride. Wie schon S. 607 erwähnt, entstehen beim Lösen von Antimonoxyd in schmelzendem Antimontrichlorid, beim Erhitzen einer weingeistigen Trichloridlösung, ferner beim Vermischen von Trichlorid mit vielem Wasser Antimonoxychloride, Verbindungen des Antimons mit Chlor und Sauerstoff. Sie können aufgefasst werden als Verbindungen von Antimontrichlorid mit Antimonoxyd, also als basische Chloride, $SbCl_3$, Sb_2O_3, oder als Antimontrichlorid, in dem das Chlor theilweis durch Sauerstoff ersetzt ist, $SbOCl$, als die Verbindung des einwerthigen Radikales Antimonyl oder Stibyl, SbO, mit Chlor, also als Antimonyl- oder Stibylchlorid, $SbO.Cl$, oder endlich zum Theil auch als Verbindungen dieses Antimonylchlorids mit Antimonoxyd, also als basische Antimonylchloride, $2\,SbO.Cl$, Sb_2O_3, oder Antimonyloxychloride $(SbO)_4OCl_2$. Die Zusammensetzung der Oxychloride ist je nach Darstellung verschieden.

Wird 1 Th. Antimonoxyd in 15 Th. siedendem Antimontrichlorid gelöst, so entsteht eine perlgraue, krystallinische Masse, der Alkohol Antimontrichlorid entzieht; es hinterbleibt Antimonyloxychlorid, $Sb_4O_5Cl_2$, $= (SbO)_4OCl_2$ (Schneider).

Wird 1 Th. Antimontrichlorid mit 0·2 Th. Alkohol vermischt im Glasrohr eingeschmolzen auf 160° erhitzt, so bilden sich würfelförmige Krystalle von Antimonylchlorid, $SbO.Cl$, wird aber 1 Th. Trichlorid mit 0·6 Th. Alkohol auf 140 bis 150° erhitzt, so entstehen rhombische Krystalle von Antimonyloxychlorid, $(SbO)_4OCl_2$ (Schäffer).

Mit 6 bis 8 Proc. Wasser lässt sich Antimontrichlorid unzersetzt mischen, mit mehr Wasser zersetzt es sich in Oxychloride, deren verschiedene Zusammensetzung daher rührt, dass die Antimonylverbindungen wechselnde Mengen von Antimontrichlorid zurückhalten. Letzteres kann ihnen nach dem Trocknen mit Aether oder Kohlenstoffsulfid entzogen werden, und ist das geschehen, so bleiben Antimonylchlorid, oder Antimonyloxychlorid zurück. Wird 1 Th. Trichlorid mit 0·16 bis 4·0 Th. kaltem Wasser gemischt, so ist der entstehende Niederschlag nach dem Ausziehen des zurückgehaltenen Antimontrichlorids mit Aether Antimonylchlorid, $SbO.Cl$, und zwar krystallinisch, wenn auf 1 Th. Antimontrichlorid bis 1·7 Th. Wasser genommen waren und die Mischung einige Tage stand, amorph, wenn 3 Th. Wasser zugesetzt waren. Wird 1 Th. Trichlorid aber mit 5 bis 50 Th. kaltem Wasser vermischt, so ist der Niederschlag nach Behandlung mit Aether Antimonyloxychlorid, $(SbO)_4OCl_2$, und zwar krystallinisch, wenn auf 1 Th. Antimontrichlorid 30 Th. Wasser genommen waren. Erst wenn 1 Th. Trichlorid mit mehr als 75 Th. kaltem Wasser zersetzt wird, ist der Niederschlag ein Gemenge von Antimonyloxychlorid mit mehr oder weniger Antimonoxyd (Sabanajew).

Ein durch Zersetzung von Antimontrichloridlösung mit Wasser entstehendes Oxychlorid ist das

Algarothpulver, basisches Antimonchlorür. Es war schon den Alchemisten des 16. Jahrhunderts bekannt, wurde von einem veroneser Arzt, Victor Algarotus, gegen Ende des 16. Jahrhunderts als Medicament verwendet, nach ihm Pulvis Algaroti genannt, obgleich er es selbst Pulvis angelicus bezeichnete. Paracelsus hielt es für ein Quecksilberpräparat und nannte es Mercurius vitae, da es aus mit Quecksilberchlorid bereitetem Antimonchlorid dargestellt wurde; erst 1800 erkannte es Thénard als basisches salzsaures Antimonoxyd und 1811 Davy für eine Verbindung von Antimonchlorür mit Antimonoxyd.

In Bezug auf Zusammensetzung und Beschaffenheit dieses Präparates kommt es nach oben Gesagtem auf die Menge Wasser an, mit der das Antimontrichlorid zersetzt wird, dann aber auch darauf, ob es mit kaltem oder heissem Wasser dargestellt wird, der Niederschlag kürzere oder längere Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung bleibt, mit wenig oder viel kaltem oder heissem Wasser ausgewaschen wird. Nach Peligot ist das mit kaltem Wasser aus salzsaurer Antimontrichloridlösung gefällte amorphe Algarothpulver basisches Antimonchlorür, $SbCl_3, Sb_2O_3$, $=$ Antimonylchlorid, $SbO.Cl$:

$$3\,SbCl_3 + 3\,H_2O = SbCl_3, Sb_2O_3 + 6\,HCl;$$

$$\text{oder}\quad SbCl_3 + H_2O = SbO.Cl + 2\,HCl;$$

bleibt der Niederschlag längere Zeit in der Flüssigkeit, erwärmt man ihn damit, oder wird er mit heissem Wasser aus sehr saurer Lösung gefällt, so wird er krystallinisch und ist dann chlorärmer als jener, nach Peligot, Johnson, Malaguti entsprechend der

Formel $2\,SbCl_3, 5\,Sb_2O_3$ zusammengesetzt, also Antimonyloxychlorid, $Sb_4O_5Cl_2$, $= (SbO)_4OCl_2$:

$$12\,SbCl_3 + 15\,H_2O = 2\,SbCl_3, 5\,Sb_2O_3 + 30\,HCl;$$

$$\text{oder: } 4\,SbCl_3 + 5\,H_2O = (SbO)_4OCl_2 + 10\,HCl;$$

wird der Niederschlag lange mit vielem Wasser, namentlich mit heissem gewaschen, so wird er chlorärmer und oxydhaltig werden:

$$(SbO)_4OCl_2 + H_2O = 2\,Sb_2O_3 + 2\,HCl.$$

Das Präparat wird also je nach Darstellung verschieden sein. Man stellt es fast nur noch zur Gewinnung von Antimonoxyd dar, dazu ist es aber gleichgültig, ob es das eine oder andere Oxychlorid ist, oder schon gar Oxyd enthält. Es wird eine aus Schwefelantimon und Salzsäure bereitete möglichst bleifreie Antimontrichloridlösung (S. 607) ziemlich weit abgedampft; dann werden von ihr 100 g in etwa 3 l kaltes Wasser unter Umrühren gegossen, wobei das Antimon bis auf etwa $^1/_{50}$ aus der Lösung als Algarothpulver gefällt wird. Der Niederschlag wird mit Wasser erst durch Abgiessen, später auf einem Filter gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr zu sauer reagirt, dann bei mässiger Wärme getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 70 Proc. vom gelösten Schwefelantimon.

Da beim Waschen des Niederschlages mit Wasser stets etwas Salzsäure entsteht, so ist nicht zu verlangen, das Auswaschen so lange fortzusetzen, bis das Waschwasser keine Spur von Salzsäure mehr enthält; dennoch muss man einige Zeit waschen, damit die in Salzsäure gelöst gebliebenen fremden Metalle, wie Blei, Kupfer, Eisen, selbst Arsen entfernt werden. Im Niederschlag selbst werden diese Metalle nicht sein, da ihre Lösungen durch reines Wasser nicht gefällt werden; Bleisulfat kann der Niederschlag aber enthalten, wenn Sulfate enthaltendes Brunnenwasser zum Fällen oder Auswaschen verwendet wurde, basisches Antimonsulfat kann ihm beigemengt sein, wenn die Antimontrichloridlösung mittelst Salzsäure und etwas Salpetersäure dargestellt auch Antimonsulfat enthielt.

Algarothpulver ist ein blendend weisses, amorphes Pulver, geruch- und geschmacklos, giebt beim Erhitzen auf Kohle vor dem Löthrohre in der Reductionsflamme ein Metallkorn, zugleich weissen Antimonoxydbeschlag, beim Erhitzen im Glasröhrchen Antimontrichlorid und Antimonoxyd:

$$\alpha.\quad 5\,SbO.Cl = SbCl_3 + (SbO)_4OCl_2;$$

$$\beta.\quad 3\,(SbO)_4OCl_2 = 2\,SbCl_3 + 5\,Sb_2O_3.$$

Das darin enthaltene Antimonylchlorid wird beim Sieden mit Wasser in krystallinisches Antimonyloxychlorid verwandelt, und dieses endlich durch längeres Sieden, rascher aber beim Digeriren mit einer Lösung von Natriumcarbonat, in Oxyd übergeführt:

$$\alpha.\ 4\,SbO.Cl + H_2O = 2\,HCl + (SbO)_4OCl_2;$$
$$\beta.\ (SbO)_4OCl_2 + Na_2CO_3 = 2\,Sb_2O_3 + 2\,NaCl + CO_2.$$

Zu prüfen ist Algarothpulver auf vollständige Löslichkeit in Salzsäure oder Weinsäurelösung. Auf Blei ist seine salzsaure Lösung wie die des Antimontrichlorids zu prüfen, auf basisches Antimonsulfat, indem man es mit Sodalösung digerirt, und die abfiltrirte, mit Salzsäure neutralisirte Lösung mit Bariumchlorid auf Schwefelsäure untersucht.

Antimonpentachlorid (Antimonsuperchlorid), $SbCl_5$. Es ist von H. Rose 1835 entdeckt, entsteht beim Zusammentreffen von Antimonpulver mit überschüssigem Chlor unter Feuererscheinung, beim Einwirken von Chlor auf geschmolzenes Antimontrichlorid. Man leitet trocknes Chlorgas in raschem Strom in Antimonpulver, das sich in einer mit Kühlapparat und Vorlage verbundenen Retorte befindet und erwärmt gelinde; bei der Rectification des erhaltenen Destillates geht das Pentachlorid zuerst über, während gleichzeitig entstandenes Trichlorid hinterbleibt, später überdestillirt. Es ist eine schwach gelbliche, widerlich riechende, ätzend wirkende Flüssigkeit, die in einer Kältemischung erstarrt, bei — 6° wieder schmilzt (Kämmerer); es wird beim Erhitzen zum Theil in Trichlorid und Chlor zersetzt, raucht an der Luft unter Wasseraufnahme, bildet mit wenig Wasser allmälig krystallisirendes Hydrat, $SbCl_5, 4\,H_2O$. Mit mehr Wasser vermischt zersetzt es sich erst in Salzsäure und abscheidendes weisses Oxychlorid, SbO_2Cl; letzteres wird durch mehr Wasser, namentlich durch siedendes, weiter in Metaantimonsäure, $H_4Sb_2O_7$, und diese bald in Antimonsäure, $HSbO_3$, verwandelt. Auch hier verhindert Weinsäure die Fällung, Salzsäure löst den Niederschlag wieder auf.

Antimonpentachlorid vereinigt sich mit trocknem Wasserstoffsulfidgas zu weissem krystallinischen Antimonsulfotrichlorid, $SbSCl_3$, mit trocknem Ammoniakgas zu braunem, beim Erhitzen weiss werdenden und unzersetzt sublimirenden Antimonpentachlorid-Ammoniak, $SbCl_5, 6\,NH_3$, mit Wasserstoffcyanidgas zu $SbCl_5, 3\,CyH$, mit Chlorcyangas zu $SbCl_5, CyCl$. Auch mit mehreren andern Chloriden geht es Verbindungen ein, an viele organische Körper giebt es 2 Atome Chlor leicht ab.

Eine Lösung des Pentachlorids in Salzsäure erhält man durch Sättigen von Liquor stibii chlorati mit Chlorgas.

Zu erkennen ist Antimon im Pentachlorid, auch in allen Lösungen des Pentoxyds, der Antimonsäure und ihrer Verbindungen in Salzsäure an folgenden Reactionen: Wasser fällt aus der Lösung weisse Metaantimonsäure, jedoch verhindert Weinsäure die Fällung; Wasserstoffsulfid und Ammoniumhydrosulfid fällen daraus orangerothes, im Ueberschuss des letzteren Reagens lösliches, in Ammoniak und Ammoniumcarbonat kaum lösliches Antimonpentasulfid, das aus seiner Lösung in Ammoniumhydrosulfid durch Salzsäure und andere Säuren wieder ausgeschieden wird. Es ist in concentrirter warmer Salzsäure als Trichlorid unter Entwicklung von Wasserstoffsulfidgas und Abscheidung von Schwefel löslich, löst sich in siedender Alkalihydroxyd- und Alkalicarbonatlösung; aber während die Lösung in Kaliumhydroxyd- und Kaliumcarbonatlösung beim Erkalten nur wenig Kaliumantimonat abscheidet, scheidet die erkaltende Lösung in Natriumhydroxyd- und Natriumcarbonatlösung viel weisses Natriumantimonat ab. Antimonpentasulfid wird abfiltrirt und getrocknet beim Erhitzen im Glasröhrchen kein Wasser geben, aber unter Sublimation von Schwefel in grauschwarzes Antimontrisulfid verwandelt; beim Schmelzen mit Salpeter, mit Kaliumcyanid verhält es sich wie das Trisulfid (S. 610). Alkalihydroxyd, Ammoniak, Alkalicarbonat fällen aus Antimonpentachloridlösung weisse Antimonsäure, die durch einen bedeutenden Ueberschuss, namentlich beim Erhitzen, wieder gelöst wird. Silbernitrat fällt aus der Lösung von Antimonsäure in Kaliumhydroxydlösung ($KSbO_3$) weisses Silberantimonat neben braungrauem Silberoxyd, die beide in Ammoniak löslich sind. Goldchlorid fällt aus der Pentachloridlösung Nichts, Zink schwarzes pulvriges Antimon. Unterschiede in den Reactionen zwischen Antimontrichlorid und Antimonpentachlorid zeigen sich namentlich im Verhalten der aus ihnen gefällten, ganz gleich aussehenden Sulfide gegen Salzsäure, gegen Alkali- und Alkalicarbonatlösung, ferner im Verhalten der Lösungen ihrer mit Alkali und Alkalicarbonat erhaltenen Niederschläge gegen Silbernitrat, ihrer Lösungen selbst gegen Goldchlorid (s. S. 610).

Die chlor- und salpetersäurefreie Antimonpentachloridlösung entwickelt unter denselben Verhältnissen wie Antimontrichloridlösung Antimonwasserstoff.

Mit Jod und Brom ist Antimon in je einem Verhältniss, mit Fluor in zwei Verhältnissen verbunden bekannt; keine dieser Verbindungen ist pharmaceutisch wichtig.

Antimontrijodid, SbJ_3, entsteht beim Zusammenbringen von 6 Th. Antimonpulver und 19 Th. Jod unter Wärmeentwicklung, beim Eintragen von überschüssigem Antimonpulver in eine Lösung von Jod in Kohlenstoffsulfid und Abdestilliren des letzteren von der durch Absetzen geklärten Lösung: beim Erhitzen eines Gemenges von 8 Th. Schwefelantimon und 9 Th. Jod in einem Glaskolben scheidet sich im oberen Theil desselben eine orangerothe schwefelhaltige Verbindung, im unteren krystallisirtes Trijodid aus (Schneider). Braunrothe Masse, oder mohnrothe Krystalle, zerrieben zinnoberrothes Pulver, sublimirt nahe seinem Schmelzpunkt, der nach Macivor bei 164·4° liegt; zersetzt sich nach Cooke in Luft erhitzt mit deren Sauerstoff theilweis in Jod und Antimonoxyjodid, zersetzt sich ferner mit Wasser in Wasserstoffjodid und gelbes Antimonoxyjodid. Im Weingeist und Aether ist es theils unzersetzt löslich, theils zersetzt es sich in Oxyjodid, in Kohlenstoffsulfid, Benzol, in wässriger Wasserstoffjodidsäure löst es sich leicht; letztere Lösung scheidet auf Zusatz von Wasser Antimonoxyjodid, $Sb_4 O_5 J_2$, $= (SbO)_4 OJ_2$ aus (van der Espt).

Antimontrijodid verbindet sich mit Alkalijodiden, wenn die Lösungen beider zusammen verdampft werden; die Verbindungen lösen sich in Salzsäure, zersetzen sich mit Wasser unter Abscheidung von Oxyjodid.

Antimontribromid, $SbBr_3$, ist wie Trijodid durch Zusammenbringen von Antimonpulver mit einer Lösung von Brom in Kohlenstoffsulfid und Verdunsten der Lösung zur Trockne zu erhalten. Entsteht unter starker Wärmeentwicklung und Feuererscheinung beim Zusammentreffen von Antimonpulver mit Brom; dabei verdampft viel Brom, die Operation muss in einer Retorte ausgeführt werden, die mit einer gut zu kühlenden Vorlage verbunden ist. Es sublimirt in farblosen Nadeln, die bei 94 bis 95° schmelzen, bei 275° sieden, an der Luft zerfliessen, mit Wasser eine Verbindung bilden, die getrocknet und mit Kohlenstoffsulfid ausgezogen ein Antimonoxybromid, $Sb_4 O_5 Br_2$, $= (SbO)_4 OBr_2$ ist (Macivor).

Antimontrifluorid, $SbFl_3$, von Berzelius durch Lösen von Antimonoxyd in Flusssäure und Verdunsten der Lösung in farblosen, rhombischen Octaëdern erhalten, raucht nicht an der Luft, zerfliesst aber leicht, wird durch Wasser nicht zersetzt; wenn die Lösung überschüssige Flusssäure nicht enthält, so hinterlässt sie beim Verdunsten ein nicht zerfliessliches Antimonoxyfluorid, $3\,SbO.Fl, SbFl_3$. Mit den Fluoriden der Alkalimetalle verbindet sich das Trifluorid. Antimonpentafluorid, $SbFl_5$, entsteht beim Lösen von Antimonsäure in Flusssäure, hinterbleibt beim Verdunsten der Lösung als amorphe, gummiartige Masse, die beim Erhitzen zersetzt wird, mit Alkalifluoriden sich verbindet.

Mit Sauerstoff sind zwei Verbindungen des Antimons bekannt:

Sb_2O_3 Antimontrioxyd,
Sb_2O_5 Antimonpentoxyd.

Beide stimmen in ihrer Constitution mit den Sauerstoffverbindungen des Phosphors und Arsens überein; die sauerstoffärmere unterscheidet sich aber von der des Phosphors und Arsens durch ihren mehr basischen, als sauren Charakter, der Eigenschaft mit Säuren Salze zu bilden, während jene Säureanhydride sind; die sauerstoffreichere aber ist wie die des Phosphors und Arsens ein Säureanhydrid. Allein die den beiden Antimonoxyden entsprechenden

Antimonhydroxyd, $H_3SbO_3, = (OH)_3Sb$ und
Orthoantimonsäure, $H_3SbO_4, = (OH)_3SbO$

sind unbekannt; statt des Hydroxyds aber kennt man ein wenig beständiges Hydroxyd ÷ Wasser, das

Antimonylhydroxyd, $HSbO_2, = OH.SbO$,

das in der Constitution mit der nicht isolirten metaarsenigen Säure übereinstimmt, statt der Orthoantimonsäure aber sind zwei Säuren bekannt,

Antimonsäure, $HSbO_3, = OH.SbO_2$ und
Metaantimonsäure, $H_4Sb_2O_7, = (OH)_4Sb_2O_3$,

von denen in der Constitution die erstere der Metaphosphorsäure, Metaarsensäure und Salpetersäure, die zweite der Pyrophosphorsäure und Pyroarsensäure entspricht.

Ausser den zwei genannten Antimonoxyden ist ein drittes bekannt, das beim Erhitzen von Trioxyd an der Luft unter Sauerstoffaufnahme, beim Erhitzen von Pentoxyd unter Sauerstoffabgabe entsteht, der Formel Sb_2O_4 entsprechend zusammengesetzt ist, antimonige Säure oder Unterantimonsäure genannt wurde; es findet sich als Mineral selten (s. Antimonocher S. 590). Da diese Verbindung mit Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat zusammengeschmolzen eine Verbindung eingeht, K_2O, Sb_2O_4, aus deren heisser wässriger Lösung viele Metallsalze gleich zusammengesetzte unlösliche Verbindungen ausscheiden, so könnte man sie als ein besonderes Oxyd des Antimons ansehen. Allein da die alkalischen Lösungen dieser Verbindung gleichzeitig Reactionen auf Antimonoxyd und Antimonsäure geben, aus ihnen beim Erkalten und Verdünnen mit Wasser, oder nach dem Uebersättigen mit Salzsäure und Zusatz von Wasser sich erst Antimontrioxyd und dann Antimonsäure ausscheidet, so ist die Verbindung richtiger als Antimonsalz der Orthoantimonsäure, H_3SbO_4, oder als Antimonylsalz der Antimonsäure, $HSbO_3$, anzusehen:

$$Sb_2O_4 = \underbrace{\overset{'''}{Sb}SbO_4, = O_3\overset{'''}{Sb}.SbO}_{\text{Antimonorthoantimonat.}};\ \text{oder}\ \underbrace{\overset{'}{Sb}O.SbO_3, = (O\text{–}\overset{'}{Sb}O)SbO_2}_{\text{Antimonylantimonat.}}$$

Keine dieser Verbindungen ist in der Pharm. germ. aufgenommen; Antimontrioxyd wurde früher als Medicament verwendet, jetzt nur noch zur Bereitung von Brechweinstein dargestellt.

Antimontrioxyd, Antimonoxyd, Stibium oxydatum (Oxydum stibicum), Sb_2O_3, $= O(SbO)_2$, $= O<\begin{matrix}SbO\\SbO\end{matrix}$. Es kommt als Antimonblüthe oder Weissspiessglanzerz in rhombischen Prismen, als Senarmontit in Octaëdern krystallisirt vor. Wahrscheinlich ist ersteres schon lange vom Grauspiessglanzerz unterschieden worden; Plinius und Dioscorides kennen das Oxyd als das Product der Röstung von Schwefelantimon, Basilius Valentinus beschreibt im 15. Jahrhundert die Darstellung mehrerer oxydhaltiger Antimonpräparate; eine Vorschrift zur Gewinnung eines reineren Antimonoxyds gab zuerst 1802 **Proust**, später **Buchholz**.

Antimontrioxyd entsteht beim Erhitzen des Metalls in der Luft, jedoch nicht ohne Antimonorthoantimonat, durch Schmelzen desselben mit nicht zu grossen Mengen Salpeter neben Alkalinitrit ($Sb_2 + 3KNO_3 = Sb_2O_3 + 3KNO_2$), beim Erwärmen des Metalls mit nicht zu concentrirter Salpetersäure unter Entwicklung von Stickstoffdioxyd ($Sb_2 + 6\,HNO_3 = Sb_2O_3 + 3\,H_2O + 6\,NO_2$), beim Erhitzen desselben mit concentrirter Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Digeriren des entstehenden Antimonsulfats mit Sodalösung (s. unten). Es entsteht aus Schwefelantimon bei längerem Rösten unter Entwicklung von Schwefeldioxyd neben Antimonorthoantimonat (Spiessglanzasche), beim Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel, oder mit concentrirter Schwefelsäure und Digeriren des entstehenden Sulfats mit Sodalösung. Es bildet sich ferner beim Hindurchschlagen eines elektrischen Funkens durch ein Gemenge von Antimonwasserstoffgas und Sauerstoff neben Wasser, beim Einwirken von Salpetersäure auf Antimonwasserstoff; es fällt aus heisser Antimontrichloridlösung durch Alkalihydroxyd, Ammoniak, Alkalicarbonat, entsteht beim Erhitzen von Oxychlorid, beim Digeriren desselben mit Alkalicarbonatlösung (S. 614).

Wird Antimon in einem schräg im Ofen liegenden, lose bedeckten hessischen Tiegel zur Rothgluth erhitzt, so kann die Luft auf das geschmolzene, glühende Metall einwirken, es verbrennt zu leichtem, lockeren Oxyd, das endlich bei etwas gesteigerter Hitze sich im oberen Theil des Tiegels in glänzenden Nadeln ansetzt (Flores antimonii). Früher wurden nach Buchholz' Angabe 4 Th. Antimonpulver mit 8 Th. Salpetersäure und 32 Th. Wasser in einem Glaskolben digerirt; das nach einiger Zeit gebildete, ungelöst bleibende Oxyd wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, mit etwas Sodalösung erwärmt, um alle Salpetersäure daraus zu entfernen, hinterher wieder mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagirte, und dann getrocknet. Allein das so gewonnene Oxyd enthielt gewöhnlich etwas unoxydirtes Antimon, sah in Folge dessen grauweiss aus (Stibium oxydatum griseum), es war ihm mehr oder weniger Antimonorthoantimonat beigemengt, auch wenn die Salpetersäure sehr verdünnt zur Oxydation verwendet war. Bei Anwendung grösserer Menge und concentrirterer Salpetersäure wäre wohl das Antimon ganz oxydirt, aber dann wäre noch mehr Antimonorthoantimonat, oder Antimonpentoxyd entstanden, die durch Auswaschen mit Sodalösung nicht entfernt worden wären.

Reines Antimonoxyd erhält man aus Trichlorid beim Mischen seiner heissen Lösung mit siedender Natriumcarbonatlösung, und Auswaschen des gefällten Oxyds mit Wasser, oder aus dem daraus zuerst darzustellenden Algarothpulver (S. 613). Aus letzterem wird es nach einem von Proust angegebenen Verfahren dargestellt: 1 Th. fein präparirtes Schwefelantimon wird in einem Glaskolben mit 4 Th. roher Salzsäure übergossen erwärmt, die Lösung zum Verjagen von Wasserstoffsulfidgas erhitzt, erkaltet durch Asbest filtrirt und das Filtrat in einer Retorte oder Porcellanschale verdampft, bis es etwa 1·5 Th. beträgt. Nach dem Erkalten wird es unter Umrühren in 33 Th. Wasser gegossen, das niederfallende Algarothpulver aber nach gutem Auswaschen mit einer Lösung von 0·16 Th. Natriumcarbonat in 0·5 Th. Wasser übergossen, die Mischung digerirt, bis Kohlendioxydentwicklung nicht mehr erfolgt, das dann entstandene Oxyd abfiltrirt, sorgfältig mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagirt, keine Reaction mehr auf Chlor giebt, dann an einem mässig warmen Orte getrocknet (Prozess S. 612). Bei dieser Zersetzung des Algarothpulvers ist ein zu grosser Ueberschuss von Natriumcarbonat zu vermeiden, da sich sonst in ihm das Oxyd löst; doch darf auch nicht zu wenig genommen werden, es muss die Mischung nach beendeter Digestion schwach alkalisch reagiren, weil sonst das Algarothpulver nicht ganz zersetzt wird.

Wie aus Antimontrichlorid kann auch aus Antimonsulfat mittelst Alkalicarbonats das Oxyd gewonnen werden. Antimon wird von siedender concentrirter Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefeldioxydgas als Antimonsulfat gelöst:

$$\underbrace{Sb_2}_{\substack{240\\(3)}} + \underbrace{6\,H_2SO_4}_{\substack{588\\(7\cdot3)}} = Sb_2(SO_4)_3 + 3\,SO_2 + 6\,H_2O.$$

Es werden 3 Th. sehr fein gepulvertes Antimon mit 7·5 Th. concentrirter Schwefelsäure in einer Porcellanschale unter Umrühren erhitzt, bis keine Entwicklung von Schwefeldioxyd mehr erfolgt, Schwefelsäure zu verdampfen beginnt, ein weisser Rückstand von Antimonsulfat geblieben ist. Dieser wird mit etwas Wasser aufgeweicht, als Brei in 100 Th. heisses Wasser gegossen, wodurch unlösliches basisches Antimonsulfat gefällt wird, Schwefelsäure und nur wenig Antimonsulfat gelöst bleiben. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit einer Lösung von etwa 2 bis 2·5 Th. Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction versetzt und einige Zeit digerirt, bis kein Kohlendioxydgas mehr entweicht. Darauf wird das entstandene Oxyd abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, bis das ablaufende Waschwasser durch Bariumchlorid nicht mehr getrübt wird, und dann getrocknet.

Sehr reines Antimonoxyd scheidet eine siedende 10procentige Brechweinsteinlösung mit Ammoniak vermischt aus, es bleibt Ammoniumkaliumtartrat gelöst, das mit Wasser leicht auszuwaschen ist, die Darstellung dürfte nur zu kostspielig sein:

$$2K(SbO)C_4H_4O_6 + 2NH_3 + H_2O = Sb_2O_3 + 2K(NH_4)C_4H_4O_6.$$

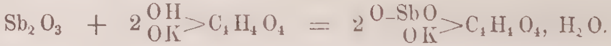
Da Antimonoxyd jetzt fast nur zur Gewinnung von Brechweinstein dargestellt wird, hierzu beigemengter Schwefel nicht schadet, so lässt es sich zu diesem Zweck einfacher in folgender Weise darstellen:

Es werden gleiche Theile fein gepulvertes Grauspiessglanzerz (Antimonium crudum) und Kaliumsalpeterpulver gemischt, mit Wasser zum Brei angerührt. Zu diesem wird unter Umrühren concentrirte Schwefelsäure in kleinen Portionen gesetzt, bis sich kein Stikstoffdioxydgas mehr entwickelt. Das entstandene Antimonoxyd ist mit Schwefel und noch unzersetztem Schwefelantimon verunreinigt; es wird mit Wasser gut ausgewaschen, dann abfiltrirt, im Filter getrocknet, und soll es zur Darstellung von Brechweinstein Verwendung finden, so werden 8 Th. desselben für 6·5 Th. reines Antimonoxyd gerechnet (Duflos):

$$Sb_2S_3 + 6KNO_3 + 6H_2SO_4 = Sb_2O_3 + S_3 + 6KHSO_4 + 3H_2O + 6NO_2.$$

Antimontrioxyd ist ein weisses, geruch- und geschmackloses, mehr oder weniger krystallinisches Pulver, das durch Verbrennen von Antimon oder durch Rösten von Schwefelantimon erhalten hauptsächlich wie Weissspiessglanzerz in rhombischen Prismen krystallisirt erscheint, durch nochmalige Sublimation für sich bei dunkler Rothglühhitze aber wie Senarmontit in regulären Octaëdern krystallisirt, die bei raschem Erhitzen wieder in Prismen übergehen. Es ist das künstlich dargestellte Antimonoxyd wie das natürlich vorkommende dimorph, besitzt dieselben Krystallformen wie das gleichfalls dimorphe Arsentrioxyd, ist daher mit diesem isodimorph. Beim Erhitzen unter Luftabschluss wird es gelblich, beim Erkalten wieder weiss, es schmilzt bei Rothglühhitze, erstarrt beim Erkalten weiss krystallinisch, sublimirt endlich in starker Rothglühhitze. Dagegen wird es bei langsam steigender Temperatur an der Luft gleichfalls gelb, schmilzt aber nicht, sondern nimmt Sauerstoff auf und verwandelt sich in nicht flüchtiges Antimonorthoantimonat, das nach dem Erkalten wieder weiss wird. Mit Kohle zusammen oder im Wasserstoffgasstrome erhitzt wird es zu Metall reducirt. Es wirkt eingenommen brechenerregend.

Antimonoxyd ist kaum in Wasser löslich, unlöslich in Salpetersäure, leicht löslich in Salzsäure, Weinsäure, auch in Kalium- und Natriumhydroxydlösung. Mit den Säuren bildet es Salze, verhält sich wie eine schwache Base; sie sind selten neutrale Antimonsalze, in denen für drei Wasserstoffatome der Säure ein Atom Antimon eingetreten ist, wie z. B. in dem beim Verdampfen der Lösung von Antimonoxyd in mässig concentrirter Schwefelsäure in langen glänzenden Nadeln krystallisirendem Antimonsulfat, $\overset{'''}{Sb}_2(SO_4)_3$, $= (O_3\overset{'''}{Sb})_2(SO_2)_3$, sondern meistens in Wasser unlösliche basische Antimonsalze, oder neutrale Antimonylsalze, in denen für ein Wasserstoffatom der Säure das einwerthige Radikal Antimonyl, SbO, eingetreten ist, die aus neutralen Antimonsalzen durch Wasser entstehen und weiter durch Wasser in sich lösende Säure und ungelöst bleibendes Oxyd sich zersetzen, wie z. B. das basische Antimonsulfat oder neutrale Antimonylsulfat, $\overset{'''}{Sb}_2(SO_4)_3, 2\,Sb_2O_3$, oder $(SbO)_2SO_4$, $= (O\text{–}SbO)_2SO_2$, das sich mit heissem Wasser in Antimonoxyd und Schwefelsäure zersetzt $[(O\text{–}SbO)_2SO_2 + H_2O = Sb_2O_3 + H_2SO_4]$. Nur gewisse organische Säuren, wie Weinsäure, Citronensäure bilden mit Antimonoxyd in Wasser lösliche und weniger leicht durch Wasser zersetzbare Salze; auch tritt in die sauren Salze dieser Säuren leicht Antimonyl für Hydroxylwasserstoff ein, und es entstehen in Wasser lösliche neutrale Doppelsalze, von denen der Brechweinstein, das Antimonylkaliumtartrat, eins der bekanntesten ist:



$$Sb_2O_3 + 2\,\begin{matrix}OH\\OK\end{matrix}\!>C_4H_4O_4 = 2\,\begin{matrix}O\text{–}SbO\\OK\end{matrix}\!>C_4H_4O_4,\ H_2O.$$

Antimonoxyd. Kaliumhydrotartrat. Antimonylkaliumtartrat.

Auch mit starken Basen geht Antimonoxyd Verbindungen ein, bildet Antimonite, verhält sich wie ein Säureanhydrid, ist auch deshalb wohl antimonige Säure genannt: Es löst sich in kochender Natriumhydroxydlösung, beim Erkalten scheidet die Lösung Natriumantimonit in glänzenden, octaëdrischen Krystallen ab, das nach der Formel $NaSbO_2, 3\,H_2O$ zusammengesetzt ist, auch als Antimonylnatrium $ONa.SbO, 3\,H_2O$, das Salz einer den Charakter einer Base habenden Säure, des wenig beständigen Antimonylhydroxyds, $OH.SbO$, angesehen werden kann. Antimonoxyd verbindet sich auch leicht mit Antimontrichlorid zu Oxychlorid (S. 611), mit Trijodid zu Oxyjodid, mit Trisulfid zu Oxysulfiden (s. unten).

Zu prüfen ist Antimonoxyd auf seine Löslichkeit in Salzsäure und Weinsäurelösung; auf Blei, Kupfer, Eisen, Arsen wird es in salzsaurer Lösung wie Antimontrichlorid geprüft (S. 609); speciell ist es zu prüfen auf metallisches Antimon: Es ist an der grauen Farbe des Präparates zu erkennen, auch bleibt es ungelöst beim Lösen des Oxydes in Salzsäure; auf Antimonoxychlorid und basisches Antimonsulfat: Beim Digeriren des Oxydes mit wässriger Alkalicarbonatlösung entsteht eine Lösung, die abfiltrirt und mit Salpetersäure neutralisirt bei Gegenwart von Oxychlorid mit Silbernitrat gemischt durch Silberchlorid, bei Gegenwart von basischem Sulfat mit Bariumchlorid gemischt durch Bariumsulfat weiss getrübt wird; auf Antimonorthoantimonat: Es erschwert das Schmelzen des Präparates beim Erhitzen, ein damit verunreinigtes Oxyd zeigt auch die folgende Reaction auf Antimonsäure: Diese veranlasst, dass aus der Lösung des Präparates in Salzsäure auf Zusatz von Kaliumjodid Jod frei wird, mithin die Mischung beim Schütteln mit einem Tropfen Kohlenstoffsulfid diesen violettroth färbt, was reines Trioxyd nicht vermag (Bunsen):

$$HSbO_3 + 5HCl + 2KJ = SbCl_3 + 2KCl + J_2 + 3H_2O;$$
$$Sb_2O_4 + 8HCl + 2KJ = 2SbCl_3 + 2KCl + J_2 + 4H_2O;$$

auf Alkalisalze: Mit dem Oxyd geschütteltes warmes Wasser darf abfiltrirt nach dem Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen.

Zu erkennen ist Antimonoxyd in seiner salzsauren Lösung wie Antimontrichlorid (S. 610), quantitativ zu bestimmen wie S. 601 angegeben ist.

Antimonoxysulfide. Wie oben gesagt verbindet sich Antimonoxyd mit Antimonsulfid zu Oxysulfiden, Verbindungen des Antimons mit Sauerstoff und Schwefel. Sie können als Verbindungen des Oxyds mit dem Trisulfid aufgefasst werden, besser als Oxyde, in denen Sauerstoff zum Theil durch Schwefel ersetzt ist. In der Natur kommt ein Oxysulfid vor, Antimonblende oder Rothspiessglanzerz, Sb_2O_3, $2\,Sb_2S_3$, $= Sb_2S_2O$. Wahrscheinlich sind sie in allen zusammengeschmolzenen Gemengen von Oxyd und Sulfid enthalten, mithin in einigen Antimonpräparaten, die früher als Medicamente, oder zur Darstellung anderer Antimonpräparate angewendet wurden:

1) Spiessglanzglas, Vitrum antimonii. Wurde durch längeres Rösten des Schwefelantimons und schliessliches Zusammenschmelzen des dabei unoxydirt gebliebenen Sulfids mit dem entstandenen Antimonorthoantimonat (Sb_2O_4), also durch Schmelzen der sogenannten Spiessglanzasche mit einem Theil Sulfid erhalten, wobei Schwefeldioxyd entwich:

$$\alpha.\quad Sb_2S_3 + 5\,O_2 = Sb_2O_4 + 3\,SO_2;$$
$$\beta.\quad 9\,Sb_2O_4 + Sb_2S_3 = 10\,Sb_2O_3 + 3\,SO_2.$$

Während das in grösserer Menge entstandene Antimonorthoantimonat durch einen kleineren Theil unverändert gebliebenes Sulfid unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zu Antimontrioxyd reducirt wird, schmilzt mit diesem ein anderer Theil Sulfid zusammen, diese geschmolzene Masse wird ausgegossen, ist nach dem Erkalten das Präparat. Seine Beschaffenheit ist zum Theil von dem Verhältniss zwischen Oxyd und Sulfid abhängig; ein gutes Präparat gewinnt man, wenn etwa 16 Proc. des Sulfids beim Rösten unoxydirt blieben; bei zu viel Sulfid wird ein undurchsichtiges, graphitfarbiges, bei zu wenig ein hellrothbraunes Glas erhalten; ist die Spiessglanzasche fast frei von Sulfid, so schmilzt sie gar nicht, denn Antimonorthoantimonat schmilzt nur unter Zersetzung mit Antimonsulfid. Ein schlechtes missfarbiges Präparat kann durch Umschmelzen nach Zusatz von Oxyd resp. Sulfid verbessert werden. Die Beschaffenheit des Präparates hängt nach H. Rose aber auch von der Art des Erkaltens ab; erkaltet es rasch, z. B. beim Eingiessen in Wasser, so wird es ein undurchsichtiges Glas bilden, erkaltet es langsam, so erstarrt es zu einer grauschwarzen krystallinischen Masse.

Spiessglanzglas muss dunkelrubinroth, fast durchsichtig, glasartig sein, fein zerrieben sich ganz in Salzsaure, bis auf etwas Sulfid auch in wässriger Weinsäurelösung losen; bei Gegenwart von Antimonorthoantimonat würde die salzsaure Lösung mit Kaliumjodid vermischt Jod ausscheiden (s. S. 625).

2) Spiessglanzsafran, Crocus antimonii (Metallsafran, Braunes Spiessglanzoxydul, Crocus metallorum). Nach Lemery wurden gleiche Theile Schwefelantimon und Kalisalpeter gemischt, davon ein Theil in einem eisernen Gefasse mit einer glühenden Kohle entzündet; in die verpuffte Masse wurde nach und nach der Rest des Gemisches zur Verpuffung eingetragen, dann der Rückstand zerrieben, wiederholt mit Wasser

ausgekocht, bis dieses Nichts mehr löste. Das ungelöst Gebliebene war das Präparat (s. unten Spiessglanzleber).

Beim Verpuffen der Mischung im angegebenen Verhältniss wird das Antimonsulfid nur theilweis durch den Salpeter oxydirt, es entsteht neben Kaliumsulfat vorzugsweise Antimonoxyd, nur wenig Antimonsäure; die beiden letzteren schmelzen aber mit dem unzersetzt gebliebenen Sulfid zusammen, nachdem zuvor die Antimonsäure zu Oxyd reducirt ist. Wasser entzieht der verpufften Masse Kaliumsulfat, auch etwas Kaliumsulfantimonit, das durch Einwirkung des aus dem Salpeter entstandenen Kalis auf Antimonsulfid entstanden ist; es bleibt ein zusammengesintertes Gemenge von etwa 2 Th. Antimonoxyd und 1 Th. Antimonsulfid, zum Theil zu Oxysulfid verbunden ungelöst, das auch etwas Kaliumsulfantimonit enthält.

Rostfarbenes bis grünlichbraungelbes, geschmack- und geruchloses, in Wasser unlösliches Pulver, das beim Erhitzen zu einem dunkelgelben Glase zusammenschmilzt.

Der bei der Behandlung des Antimontrisulfids mit Kalilauge ungelöst bleibende Rückstand ist dem Crocus antimonii ähnlich zusammengesetzt, wird auch Crocus genannt (s. Kermes minerale).

Antimonzinnober, ein neueres Präparat, das als Farbe für Oelmalerei, auch als Leim- und Wasserfarbe angewandt wird, gehört wahrscheinlich zu den Oxysulfiden des Antimons. Von Unger entdeckt, von Strohl nach der Formel Sb_2O_3, Sb_2S_3, von Wagner wie Rothspiessglanzerz, $Sb_2O_3, 2Sb_2S_3, = Sb_2OS_2$ zusammengesetzt gefunden, soll es nach Pettenkofer stets etwas Antimontrichlorid enthalten, nach Ackermann gar nur ein Gemenge von Antimonoxychlorid, Schwefel und Antimontrisulfid sein; noch Andere halten es für Antimontrisulfid in besonderer Vertheilung.

Antimonzinnober scheidet sich als schön carmoisinrothes Pulver aus, wenn 1 Th. Liquor stibii chlorati (1·35 spec. Gew.) mit einer Lösung von 1·5 Th. Natriumthiosulfat in 3 Th. Wasser zusammenkommt und die Mischung langsam erwärmt wird:

$$4SbCl_3 + 3Na_2S_2O_3 + 6H_2O = Sb_2O_3, Sb_2S_3 + 3Na_2SO_4 + 12HCl.$$

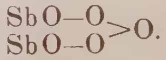
Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet; nach dem Trocknen ist er weniger glänzend als im feuchten Zustande, er wird durch Alkalihydroxydlösung leicht zersetzt, ist in verdünnten Säuren kaum löslich.

Antimonylhydroxyd (Antimonhydrat), SbO_2H, =

$OH.SbO$, scheidet sich als weisses Pulver aus einer kalten Antimontrichloridlösung auf Zusatz von kalter Natriumcarbonatlösung aus:

$$2\,SbCl_3 + 3\,Na_2CO_3 + H_2O = 2\,OH.SbO + 6\,NaCl + 3\,CO_2;$$

es geht beim Sieden der Mischung in Antimonoxyd über ($2\,OH.SbO = Sb_2O_3 + H_2O$), löst sich wie Antimonoxyd in Säuren, auch in Alkalihydroxydlösung als Alkaliantimonit (S. 622).

Antimonpentoxyd, Sb_2O_5, $= O(SbO_2)_2$, =  $\begin{matrix}SbO-O\\ SbO-O\end{matrix}\!>O$.

Bildet sich bei wiederholtem Eindampfen von fein gepulvertem Antimon oder Antimonoxyd mit überschüssiger Salpetersäure, oder beim Verdampfen einer mit starker Salpetersäure gemischten Antimonpentachloridlösung zur Trockne und mässigem Erhitzen des Rückstandes, ferner bei schwachem Glühen von Antimonsäure und Metaantimonsäure, aus ersterer schon bei 275°:

$$2\,HSbO_3 = Sb_2O_5 + H_2O;$$
$$H_4Sb_2O_7 = Sb_2O_5 + 2\,H_2O.$$

Es ist eine blassgelbe, amorphe, geruch- und geschmacklose Masse von 5·6 spec. Gew., die feuchtes Lackmuspapier röthet, beim Erhitzen gelber wird, bei 300° unter Sauerstoffabgabe ohne zu schmelzen weisses Antimonorthoantimonat wird. Ist in Wasser, Salpetersäure unlöslich, löst sich langsam in concentrirter Salzsäure; aus der entstehenden Antimonpentachloridlösung scheidet Wasser

Metaantimonsäure, $H_4Sb_2O_7$, $= (OH)_4O(SbO)_2$ aus nach der Gleichung

$$2\,SbCl_5 + 7\,H_2O = (OH)_4O(SbO)_2 + 10\,HCl.$$

Diese der Pyrophosphorsäure und Pyroarsensäure entsprechend zusammengesetzte Säure wird auch deshalb wohl Pyroantimonsäure genannt; sie ist ein weisses, zartes Pulver, röthet Lackmuspapier, löst sich wenig in Wasser, langsam in Salzsäure, auch in kalter wässriger Ammoniaklösung, wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder abgeschieden. Sie ist wenig beständig, verwandelt sich leicht in die beständigere Antimonsäure, bei schwachem Glühen in Antimonpentoxyd.

Metaantimonsäure ist vierbasich, bildet saure und neutrale Salze, Hydrometaantimonate und Metaantimonate, meistens zusammengesetzt nach den Formeln

$H_2\overset{'}{M}_2Sb_2O_7$, = saures Metaantimonat und

$\overset{'}{M}_4Sb_2O_7$, = neutrales Metaantimonat, die aus Antimonaten (s. unten) unter Aufnahme von Wasser oder Metalloxyden entstehen:

$$2\acute{M}SbO_3 + H_2O = H_2\acute{M}_2Sb_2O_7,$$
$$2\acute{M}SbO_3 + \acute{M}_2O = \acute{M}_4Sb_2O_7.$$

Umgekehrt werden Hydrometaantimonate durch Wasserentziehung, und Metaantimonate durch Abgabe von Metalloxyd in Antimonate verwandelt. Metaantimonate sind bis auf das Kalium- und Ammoniumsalz schwer löslich oder unlöslich in Wasser, werden durch Säuren unter Abscheidung der Metasäure zersetzt, nur Salzsäure löst sie ganz. Wegen der schwereren Löslichkeit des Natriumhydrometaantimonats als des Kaliumhydrometaantimonats in Wasser ist letzteres ein Reagens für Natriumsalze*). Seine Lösung erzeugt in Natriumsalzlösungen einen körnig krystallinischen, in kaltem Wasser fast unlöslichen Niederschlag von Natriumhydrometaantimonat, $(ONa)_2(OH)_2Sb_2O_3$, $6\,H_2O$. In Lösung verwandelt sich das Reagens bald in neutrales Antimonat, $OK.SbO_2$, dessen Lösung zwar auch in Natriumsalzlösungen weisse Niederschläge erzeugt, aber von Kaliumhydrometaantimonat sich dadurch unterscheidet, dass es auch Ammoniumchloridlösungen fällt.

Antimonsäure, $HSbO_3$, $= OH.SbO_2$, ist im 17. Jahrhundert von einem amsterdamer Arzt Theodor Kerkring aus ihrem Kaliumsalz mit Säure abgeschieden und materia perlata Kerkringii genannt worden. Sie ist der Metaphosphorsäure und Metaarsensäure entsprechend zusammengesetzt, wird auch deshalb Metaantimonsäure genannt von Denen, welche die vorhergehende Säure Pyroantimonsäure bezeichnen; einfacher ist es jedoch, sie Antimonsäure zu nennen, wie ja auch die entsprechend zusammengesetzte Salpetersäure nur so bezeichnet wird. Sie wird durch Zersetzung ihrer Salze mit Schwefelsäure oder Salpetersäure erhalten, ist ein zartes, weisses Pulver, in Wasser etwas löslich, röthet daher feuchtes Lackmuspapier. Aus Kaliumantimonat mit Salpetersäure abgeschieden und mit Wasser gut ausgewaschen ist sie nach der Formel $OH.SbO_2, 3\,H_2O$ zusammengesetzt; sie giebt bei 175° Wasser ab und wird $OH.SbO_2, H_2O$, beim Erhitzen auf 275° entsteht daraus gelbes Pentoxyd, dieses verliert bei 300° Sauerstoff und wird Antimonorthoantimonat, Sb_2O_4 (Geuther). Antimonsäure löst sich nicht in Ammoniak, leicht in Kalilauge, langsam in concentrirter Salzsäure; aus letzterer Lösung fällt beim Mischen mit nicht zu viel Wasser ein Niederschlag, der in Wasser nicht löslich ist, wird aber gleich auf einmal viel Wasser zugegossen, so trübt sich die Mischung nicht.

---

*) Zur Gewinnung desselben wird ein Gemenge von 1 Th. Antimonpulver und 4 Th. Kaliumsalpeter im Tiegel erhitzt; es entsteht unter Verpuffung eine weisse Masse, die beim Behandeln mit kaltem Wasser weisses Kaliumantimonat, $OK.SbO_2$, hinterlässt. Dieses wird mit etwa 3 Th. Kaliumhydroxyd geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst und die Lösung verdunstet: Es scheiden sich warzige Krystalle von Kaliummetaantimonat, $(OK)_1Sb_2O_3$ ab, die nur in der stark alkalischen Lösung bestehen, von ihr getrennt aber durch wenig reines Wasser in Kaliumhydroxyd und körnig krystallinisches Kaliumhydrometaantimonat, $(OK)_2(OH)_2Sb_2O_3$, zerlegt werden, das in kaltem Wasser schwer, in 40 bis 50° warmem Wasser leichter löslich ist.

Antimonsäure ist eine einbasische Säure, bildet neutrale Salze, Antimonate, $\overset{\prime}{M}SbO_3, = O\overset{\prime}{M}.SbO_2$, auch einige Verbindungen, welche von Berzelius saure Antimonate bezeichnet wurden, $2\,O\overset{\prime}{M}.SbO_2, Sb_2O_5$. Wird 1 Th. Antimonpulver mit 4 Th. Kaliumsalpeter, oder Antimonoxyd mit Kaliumsalpeter geschmolzen, so entsteht weisses Kaliumantimonat unter Verpuffen, das nach dem Ausziehen der Schmelze mit Wasser hinterbleibt. Es löst sich bei längerem Kochen mit Wasser schliesslich auf, aus dieser Lösung fällen andere Metallsalze bei wechselseitiger Umsetzung andere in Wasser unlösliche Metallantimonate. Antimonate sind bis auf das Ammoniumsalz in Wasser unlöslich oder schwer löslich, das Kaliumsalz erst nach längerem Sieden löslich; sie werden durch schwache Säuren in saure Salze, durch starke in Antimonsäure zersetzt, in concentrirter Salzsäure lösen sich jedoch die meisten, viele verlieren aber diese Löslichkeit beim Glühen, wobei einige öfter verglimmen. Das Kaliumantimonat macht den Hauptbestandtheil eines früher in der Medicin gebrauchten Präparates, Stibium oxydatum album, Antimonium s. Stibium diaphoreticum aus (s. Kali stibicum).

Zu erkennen ist die Antimonsäure: Ihre Lösung in Salzsäure giebt die Reactionen des Antimonpentachlorids (S. 615); zu unterscheiden ist sie vom Antimontrioxyd: Sie färbt sich mit ammoniakalischer Silberlösung befeuchtet nicht schwarz (S. 599); ihre Lösung in Salzsäure scheidet auf Zusatz von Kaliumjodid Jod aus, das ihr durch Ausschütteln mit Kohlenstoffsulfid entzogen wird, letzteres violettroth färbt (S. 623); aus der Lösung ihres Kaliumsalzes fällt Silbernitrat weisses Silberantimonat (s. S. 610).

Mit Schwefel sind zwei Verbindungen des Antimons bekannt

Sb_2S_3 Antimontrisulfid,
Sb_2S_5 Antimonpentasulfid,

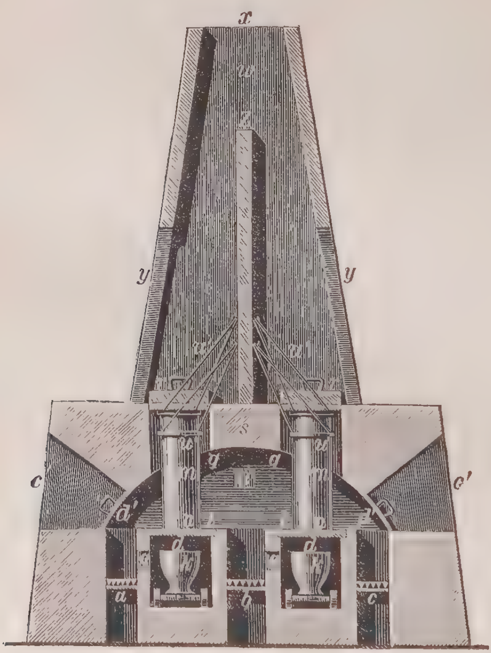
die in ihrer Zusammensetzung dem Tri- und Pentoxyd entsprechen; ein drittes Sulfid, das dem Antimonorthoantimonat (Sb_2O_4) entsprechend zusammengesetzt sein müsste, ist nicht sicher bekannt. Antimonpentasulfid ist nur amorph bekannt, Antimontrisulfid aber krystallinisch und amorph.

a) Krystallisirtes Antimontrisulfid (Antimonsulfid, Spiessglanz, graues Schwefelantimon), Sb_2S_3, $= S(SbS)_2$, $= \begin{matrix}SbS\\SbS\end{matrix}>S$, ist schon vor unserer Zeitrechnung bekannt gewesen (S. 589), kommt in der Natur als dunkelgraues, metallisch glänzendes, leicht zerreibliches Mineral unter dem Namen Grauspiessglanzerz, Antimonglanz, Stibnit vor, erscheint in rhombischen Säulen und Nadeln, die büschel- oder drusenförmig vereinigt auftreten, oder in derben Massen mit unregelmässigem, strahligfaserigen und stängligen Gefüge, findet sich in Spalten und Gängen des Ur- und Ueberganggebirges namentlich in Siebenbürgen, bei Liptau und Rosenau im nördlichen, bei Felsöbanya im östlichen Ungarn, bei Wolfsberg am Harz, Freiberg, Kremnitz, in England, Nordamerika, auf Borneo; ausserdem kommt es in mehreren Mineralien in Verbindung mit anderen Metallsulfiden als Sulfosalz vor, von denen mehrere S. 591 genannt sind. Es kann künstlich dargestellt werden durch Zusammenschmelzen von Antimon und Schwefel bei Luftabschluss, ebenso durch Erhitzen von Pentasulfid unter Schwefelabgabe bei langsamem Erkalten der Schmelze; gewöhnlich aber wird das natürlich vorkommende durch Ausschmelzen von der es begleitenden Bergart gewonnen in den Handel gebracht. Es ist in der Pharm. germ. aufgenommen als

Stibium sulfuratum crudum (Antimonium crudum), Schwefelspiessglanz. Da es schon bei schwacher Rothglühhitze schmilzt, so ist sein Ausschmelzen durch einen sogenannten Saigerprozess leicht zu bewerkstelligen und zwar in Töpfen bei freiem Feuer, oder in Röhren in Flammenöfen.

Zu Wolfsberg am Harz wird das durch Handscheidung und Klaubarbeit möglichst gereinigte Grauspiessglanzerz in Thontöpfe gebracht, die mit durchlöchertem Boden versehen sind und dicht schliessend auf anderen Töpfen, den sogenannten Recipienten stehen. Letztere sind mit schlechten Wärmeleitern (Asche, Dammerde) umgeben, erstere aber mit Holzfeuer, das durch geregelten Luftzug lebhaft unterhalten wird. Das hierbei schmelzende und aus den Erzen abfliessende Antimonsulfid gelangt aus den oberen Töpfen durch die Oeffnungen ihrer Böden in die unteren etwas conisch geformten Recipienten, hier erstarrt es langsam und kann hinterher leicht herausgenommen werden.

Fig. 133.



An vielen Orten wird für grössere Production von Spiessglanz ein von Malbosc eingeführter Ofen mit continuirlichem Betriebe benutzt, den Fig. 133 im Verticalschnitt zeigt. Er ist backofenähnlich gewölbt, hat drei Feuerungen *a, b, c*, von denen aus die Flamme theils durch Züge *g* in die Canäle *d*, theilweis in den gewölbten Ofenraum *q* tritt und durch hier befindliche Füchse *u* in einen Schornstein gelangt. In den Canälen *d* stehen je 2 gusseiserne Töpfe *k* auf einem Wagengestell; sie können an einer Handhabe auf Eisenschienen leicht hin und her geschoben werden, sind inwendig mit Thon ausgestrichen, damit das hineinfliessende Antimonsulfid nicht an den Wandungen haftet. Die Deckplatten der Canäle *l* enthalten Ausschnitte zur Aufnahme der Thoncylinder *m*, die Aushöhlung geht nach dem Mittelpunkt etwas conisch zu, so dass eine 1 cm weite Oeffnung bleibt, durch welche das ausschmelzende Antimonsulfid aus den Cylindern in die Töpfe gelangt. Die über

1 m hohen Cylinder m haben unten seitwärts eine Oeffnung zum Ausräumen der ausgeschmolzenen Erzrückstände, die während des Schmelzens durch Thonpfropfen verschlossen sind; oben aber reichen sie durch das Gewölbe s und sind mit Thondeckeln r verschlossen. Sie werden durch die Oeffnungen y in dem durch eine Zunge z getheilten Schornstein x zugängig; cc' sind Oeffnungen, durch Vorsatzplatten d' verschlossen, um durch sie etwa beschädigte Cylinder ausbessern zu können.

Die vorher auf dem Ofen angewärmten Erze werden in eigrossen Stücken in die Cylinder m gebracht, diese bedeckt; der Ofen wird langsam angeheizt, so dass er erst innerhalb 48 Stunden bis zur Weissgluth kommt. Das schmelzende Antimonsulfid fliesst aus den Cylindern m in die Recipienten k; die Züge g sind anfangs offen, werden aber später, wenn die Töpfe k die richtige Temperatur haben, mit Lehm geschlossen. Schmilzt kein Antimonsulfid mehr aus, so werden die Rückstände aus den Cylindern herausgezogen, diese mit neuem Erz beschickt; die Recipienten aber werden erst durch neue ersetzt, wenn sie bei fortwährendem Gange des Ofens zu $^3/_4$ gefüllt sind. Das in ihnen erkaltete Schwefelantimon kann leicht herausgenommen werden, bildet Stücke von 40 Kg Gewicht. Eine Schmelze dauert gewöhnlich 20 Tage, das Beschicken der Cylinder m, von denen jeder etwa 220 Kg Erz fasst, erfolgt alle drei Stunden.

Das so gewonnene Antimonsulfid erscheint im Handel in abgestumpften Kegeln von der Gestalt der Töpfe, in denen es geschmolzen angesammelt wurde und erkaltete, auch in mehr oder weniger grossen Bruchstücken derselben; es ist dunkelgrau, auf dem Bruch graphitfarbig, metallglänzend, strahlig krystallinisch, weich, leicht zerreiblich, abfärbend. Es ist nie ganz rein, enthält häufig Arsentrisulfid, bedeutendere Mengen Blei- und Eisensulfid, auch wohl etwas Kupfersulfid; Wackenroder fand in verschiedenen Sorten 0·06 bis 0·65 Proc. Arsentrisulfid, Reinhardt in ostindischem Schwefelantimon 0·49 Proc., in solchem von Kronach in Oberfranken 0·185 Proc. Arsen, Wittstein im Kronacher 0·6 bis 0·7 Proc. Eisen und 10·4 bis 12 Proc. Blei, in ungarischem aber nur 0·31 Proc. Eisen; am reinsten ist das Schwefelantimon von Rosenau, auch englisches und nordamerikanisches ist oft ganz arsenfrei. Nach der Pharm. germ. soll Stibium sulfuratum crudum so viel als möglich von Arsen, Blei und Kupfer frei sein, das von ihr gleichfalls aufgenommene

Stibium sulfuratum laevigatum, Fein zerriebenes Schwefelspiessglanz, aber von Arsen ganz, von Blei und Kupfer möglichst frei sein. Es muss daher das im Handel vorkommende Spiessglanz vor dem Zerreiben und Präpariren sorgfältig auf Abwesenheit des Arsens und Anwesenheit nicht zu grosser Mengen Blei und Kupfer geprüft werden (S. 638); nur arsenfreies, das freilich nach Biltz im Handel nicht vorkommen soll, darf zum Präpariren verwendet werden, oder es muss dazu das Handelsproduct gereinigt, resp. reines Antimontrisulfid aus reinem Metall und reinem Schwefel dargestellt werden, was freilich kostspielig und umständlich ist.

Zur Reinigung des Antimonsulfids von Arsensulfid wird es gepulvert mit etwa $^1/_{16}$ Th. Schwefelleber (Kalium sulfuratum) innig gemischt in einem bedeckten Tiegel etwa $^1/_2$ Stunde lang geschmolzen, dabei das Ganze öfter durchgerührt; es verbindet sich sowohl Antimonsulfid wie Arsensulfid mit dem Kaliumsulfid zu in Wasser löslichen Sulfosalzen, das Arsensulfid aber vorzugsweise. Wird die Masse nach dem Erkalten mit Wasser abgewaschen, das ungelöst gebliebene Antimonsulfid gepulvert, ausgewaschen, getrocknet und dann noch einmal mit $^1/_{20}$ Th. Schwefel gemengt geschmolzen, so ist es in der Regel rein, wenn nicht, so bedarf es einer nochmaligen Schmelzung mit Schwefelleber.

Fast arsenfrei wird das Antimonsulfid, wenn man es nach Hager's Angaben fein gepulvert erst längere Zeit mit verdünnter Ammoniaklösung im Wasserbade digerirt, darauf zerfallenes Ammoniumcarbonat, d. i. saures Ammoniumcarbonat, zusetzt, die Mischung wieder einen Tag lang digerirt, es dann abfiltrirt, mit Wasser abwäscht und trocknet.

Von Eisensulfür wird es ziemlich frei erhalten, wenn man es präparirt mit etwas verdünnter Schwefelsäure etwa 14 Tage lang digerirt, dann abfiltrirt, mit Wasser sorgfältig auswäscht und trocknet; die Säure löst vorzugsweise das im Präparat enthaltene Eisensulfür als Eisenoxydulsulfat, dieses wird ausgewaschen.

Um reines Antimontrisulfid zu erhalten werden 13 Th. reines Antimon, das freilich erst aus Antimonsulfid darzustellen ist (S. 592), fein gepulvert mit 5 Th. Schwefelblumen innig gemengt, das Gemisch in einen glühenden Tiegel eingetragen und zuletzt unter einer Decke von Kochsalz zusammengeschmolzen:

$$\underbrace{Sb_2}_{\substack{240\\(13)}} + \underbrace{S_3}_{\substack{96\\(5)}} = \underbrace{Sb_2S_3}_{\substack{336\\(18)}}.$$

Die nach dem Erhalten erstarrte Schmelze wird gepulvert noch einmal mit etwas Schwefel unter Kochsalz zusammengeschmolzen, um sicher alles Metall in Sulfid überzuführen; ein Pentasulfid entsteht auch bei Verwendung grösserer Mengen von Schwefel nicht, denn das zerlegt sich in der Hitze in Trisulfid und Schwefel.

Das so gereinigte oder rein dargestellte Antimontrisulfid ist grauschwarz, strahlig krystallinisch, oft von einem Punkt aus strahlenförmig krystallisirt, leicht zerreiblich, ist fein präparirt ein schwarzes Pulver, das aber doch metallisch glänzt und unter der Loupe krystallinisch erscheint, ist geruch- und geschmacklos, hat 4·62 spec. Gewicht.

b) Amorphes Antimontrisulfid (Braunes Schwefelantimon, Stibium sulfuratum rubeum der Pharm. germ. des Nordd. Apothekervereins, Oxydfreier Mineralkermes), Sb_2S_3. Wird krystallisirtes Antimontrisulfid einige Zeit in einem Glasrohr geschmolzen erhalten, dann durch Eingiessen in kaltes Wasser rasch abgekühlt, so ist die erstarrte harte Masse amorphes, bleigraues, in dünnen Stücken hyacinthrothes Antimontrisulfid von 4·15 spec. Gew., das beim Zerreiben ein dunkelbraunrothes Pulver giebt. Wird ferner krystallisirtes Antimontrisulfid fein gepulvert in erwärmter Alkalilösung gelöst, dadurch eine Lösung von Alkalisulfantimonit (S. 636) und Alkaliantimonit erhalten, und die Lösung mit Säuren vermischt, so scheidet sich amorphes rothbraunes Antimontrisulfid aus ohne Entwicklung von Wasserstoffsulfidgas:

$$\begin{array}{rl} & 4\,Sb_2S_3 + 8\,KOH = 3\,K_2Sb_2S_4 + 2\,KSbO_2 + 4\,H_2O; \\ \text{Dazu:} & \qquad\qquad\qquad 4\,H_2SO_4 \\ \hline & 4\,Sb_2S_3 + 4\,K_2SO_4 + 4\,H_2O. \end{array}$$

Derselbe Process findet statt, wenn Spiessglanzlebern (S. 636) in wässriger Lösung mit Säuren zersetzt werden; denn auch sie enthalten Alkalisulfantimonite, werden durch Lösen von Antimontrisulfid in Kaliumhydrosulfidlösung, oder durch Zusammenschmelzen desselben mit Alkalisulfid, oder Alkalisulfat und Kohle erhalten, wobei letztere das Sulfat in Sulfid verwandelt:

$$Sb_2S_3 + 2KHS = K_2Sb_2S_4 + H_2S;$$
$$Sb_2S_3 + K_2S = K_2Sb_2S_4;$$
$$Sb_2S_3 + Na_2SO_4 + C_2 = Na_2Sb_2S_4 + 2CO_2.$$
$$K_2Sb_2S_4 + H_2SO_4 = Sb_2S_3 + K_2SO_4 + H_2S.$$

Nach Liebig's Vorschrift, welche die vom Nordd. Apothekerverein herausgegebene Pharmacopoe aufgenommen hat, werden 5 Th. fein präparirtes Antimonsulfid mit 16 Th. Kalilauge (1·33 spec. Gew.) und 60 Th. Wasser eine halbe Stunde in einem eisernen Kessel gekocht, dann dazu 240 Th. Wasser gesetzt, filtrirt. Dieses Filtrat wird unter Umrühren in eine Mischung von 15 Th. verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und 60 Th. Wasser gegossen, der entstandene Niederschlag gesammelt, abgewaschen, noch feucht mit einer Mischung von 10 Th. verdünnter Schwefelsäure und 15 Th. Wasser eine viertel Stunde gekocht, dann abfiltrirt, mit einer Lösung von 2 Th. Natriumhydrocarbonat in 36 Th. Wasser macerirt, mit Wasser ausgewaschen und an einem mässig warmen Orte getrocknet. Der hierbei stattfindende Process ist oben angegeben; das gefällte Antimontrisulfid wird mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, um das ihm zuerst noch beigemengte Kaliumsulfantimonit ganz zu zersetzen, und hinterher mit Natriumhydrocarbonatlösung, besser mit Natriumcarbonatlösung, macerirt, um ihm etwa beigemengtes Arsentrisulfid und anhängende Schwefelsäure zu entziehen.

Nach Wittstein werden 8 Th. entwässertes Natriumsulfat, 3 Th. Kohlenpulver und 6 Th. präparirtes Antimonsulfid zusammen gemischt; die Mischung wird in einem Tiegel geschmolzen bis sie nicht mehr schäumt, dann noch $^1/_4$ Stunde geschmolzen und die Schmelze ausgegossen. Nun wird die erkaltete Masse mit 30 bis 40 Th. Wasser ausgekocht, die filtrirte Lösung mit 100 bis 150 Th. Wasser gemischt in etwas überschüssig bleibende verdünnte Schwefelsäure gegossen, das niederfallende amorphe Antimonsulfid abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Process wie oben angegeben.

Amorphes Antimontrisulfid ist ein hellrothbraunes, leichtes, lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver; es schmilzt bei starkem Erhitzen, erstarrt beim Erkalten zu schwarzem krystallinischen Trisulfid, verglimmt leicht beim Erhitzen an der Luft. Es wurde früher zuweilen als Medicament verwendet, sollte nach der Pharmakopoe des Nordd. Apothekervereins mit $^1/_4$ Th. Antimonoxyd gemischt dispensirt werden, wenn vom Arzt oxydhaltiger Kermes, Stibium sulfuratum rubeum cum oxydo, verordnet war.

Krystallisirtes und amorphes Antimontrisulfid haben gleiche chemische Eigenschaften, amorphes wird nur wegen feinerer Vertheilung leichter gelöst und zersetzt als krystallisirtes.

Antimontrisulfid schmilzt leicht beim Erhitzen, Splitterchen des grauen krystallisirten schmelzen in einer Gasflamme zum Unterschiede von ihm ähnlichen Braunstein; es erstarrt krystallinisch bei langsamem Abkühlen, wird aber amorph, wenn die Erkaltung rasch erfolgt. Beim Erhitzen in Stickstoffgas lässt es sich destilliren, allerdings erst bei sehr hoher Temperatur, beim Erhitzen an der Luft nimmt es Sauerstoff auf und hinterlässt unter Entwicklung von Schwefeldioxyd Spiessglanzasche, Sb_2O_4, die mit unverändertem Antimontrisulfid zusammengeschmolzen Spiessglanzglas giebt. Beim Erhitzen im Wasserstoffgase bleibt Antimon zurück und Wasserstoffsulfid entweicht, im Chlorgase erhitzt aber werden seine beiden Bestandtheile sich mit Chlor vereinigen, Antimontrichlorid und Schwefelchlorid entweichen. In Wasser, Weingeist, verdünnten Mineralsäuren, organischen Säuren ist es unlöslich, nur wässrige Weinsäurelösung wirkt in Siedhitze darauf ein und bildet unter Wasserstoffsulfidentwicklung etwas Antimontartrat; dagegen löst es sich in concentrirter Salzsäure zu Trichlorid unter Wasserstoffsulfidentwicklung, in heisser concentrirter Schwefelsäure zu Antimonsulfat unter Abscheidung von Schwefel und Schwefeldioxydentwicklung; concentrirte Salpetersäure oxydirt es zu Antimonnitrat und etwas Antimonsulfat unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Stickstoffdioxyd; Königswasser bildet damit Antimontrichlorid, Schwefelsäure, etwas Schwefel wird abgeschieden.

Wird Antimontrisulfid mit Salpeter gemischt geschmolzen, so entsteht Alkalisulfat und je nach Menge des Salpeters Alkaliantimonat oder Antimonoxyd, ersteres wenn auf 10 Th. Sulfid wenigstens 17 Th. Kalisalpeter genommen werden, letzteres zum Theil bei weniger Salpeter: es bleibt dann auch wohl ein Theil des Antimonsulfids und des Schwefels unoxydirt, so dass zugleich in Wasser lösliches Alkalisulfantimonit und in Wasser unlöslicher Spiessglanzsafran entsteht (S. 624). Beim Schmelzen mit Kaliumcyanid entstehen Antimon und Kaliumsulfocyanid, doch bildet ein Theil des Sulfids mit gleichzeitig entstandenem

Kaliumsulfid ein Kaliumsulfantimonit. Beim Zusammenschmelzen mit reducirbaren Metalloxyden wird Antimontrisulfid oxydirt, z. B. mit Bleioxyd entsteht Blei, Antimonoxyd bleibt zurück, Schwefeldioxyd entweicht.

Mit vielen Metallsulfiden vereinigt sich Antimontrisulfid zu Sulfantimoniten, in denen das Trisulfid die Rolle eines Säureanhydrids spielt, gerade wie es in den Antimoniten (S. 622) das Antimonoxyd thut. Mehrere Mineralien sind Sulfantimonite, z. B. Sprödglaserz, $Sb_2S_3, 5\,Ag_2S, = Ag_5SbS_4$, Bournonit, $Sb_2S_3, 2\,PbS, \text{Ꞓu}S = \text{Ꞓu}Pb_2(SbS_3)_2$, nach deren Constitution die nicht bekannte Sulfosäure nach der Formel H_5SbS_4 oder H_3SbS_3 zusammengesetzt sein müsste. Sie lassen sich durch Zusammenschmelzen des Antimontrisulfids mit anderen Metallsulfiden darstellen. Unter ihnen sind besonders die Alkalisulfantimonite hervorzuheben, die wenigstens aus der von Unger ermittelten Zusammensetzung des Natriumsulfantimonits ($Na_2Sb_2S_4, H_2O$) zu schliessen, der Formel $Sb_2S_3, \overset{\prime}{M}_2S, = \overset{\prime}{M}_2Sb_2S_4$, vielleicht auch übereinstimmend mit den Antimoniten nach der Formel $\overset{\prime}{M}SbS_2$ zusammengesetzt sind, demnach die Salze der nicht bekannten Sulfosäuren, $H_2Sb_2S_4$ oder $HSbS_2$, wären.

Alkalisulfantimonite sind in der Spiessglanzleber, Hepar antimonii, enthalten, die beim Zusammenschmelzen von Antimontrisulfid mit Alkalisulfiden, Alkalihydroxyden oder Alkalicarbonaten entsteht: In ersterer Weise dargestellt besteht sie nur aus Sulfantimonit, in letzterer aus Sulfantimonit und Antimonit, wenn die Materialien in berechneter Menge zusammengeschmolzen waren:

$$Sb_2S_3 + K_2S = K_2Sb_2S_4;$$
$$4\,Sb_2S_3 + 8\,KOH = 3\,K_2Sb_2S_4 + 2\,KSbO_2 + 4\,H_2O;$$
$$4\,Sb_2S_3 + 4\,K_2CO_3 = 3\,K_2Sb_2S_4 + 2\,KSbO_2 + 4\,CO_2.$$

Die so gewonnenen Spiessglanzlebern sind braun bis schwarz, die mit Alkalisulfiden dargestellten in Wasser löslich, aber die mit Alkalihydroxyd und Alkalicarbonat dargestellten verhalten sich verschieden gegen Wasser: Ist das Verhältniss zwischen Schwefelantimon und Alkalihydroxyd, resp. Alkalicarbonat den obigen Gleichungen entsprechend genommen, auf 3 Th. Antimontrisulfid etwa 1 Th. Kaliumhydroxyd oder 1·25 Th. Kaliumcarbonat, so löst sich die Spiessglanzleber ganz in Wasser; ist mehr Alkalihydroxyd resp. Carbonat angewandt, so löst sie sich auch, denn nicht nur das Sulfantimonit, sondern auch das Antimonit lösen sich in wässrigen Alkalilösungen; ist aber weniger Kaliumhydroxyd resp. Kaliumcarbonat auf 3 Th. Antimontrisulfid genommen, so löst sie sich nicht ganz, es löst sich nur das Sulfantimonit und ungelöst bleibt Spiessglanzsafran (Crocus antimonii), das entstandene Oxysulfid (S. 624):

$$2\,Sb_2S_3 + 2\,KOH = K_2Sb_2S_4 + Sb_2OS_2;$$
$$2\,Sb_2S_3 + K_2CO_3 = K_2Sb_2S_4 + Sb_2OS_2.$$

Aehnlich verhalten sich mit Natriumhydroxyd resp. Natriumcarbonat dargestellte Spiessglanzlebern, nur scheidet ihre heisse wässrige Lösung beim Erkalten meistens etwas Natriumantimonit in kleinen Krystallen aus. Ist sie mit 4 Th. Antimontrisulfid und 1 Th. Natriumcarbonat dargestellt, so ist sie in Wasser ganz unlöslich; ist auf dieselbe Menge Trisulfid 12 Th. Natriumcarbonat genommen, so löst sie sich bis auf etwas metallisches Antimon, welches sich neben Antimonat beim Schmelzen durch Zersetzung des Antimonits bildete ($5\,NaSbO_2 = 3\,NaSbO_3 + Na_2O + Sb_2$).

Aus wässrigen Lösungen der Spiessglanzlebern fällen Säuren amorphes Antimontrisulfid, und zwar aus den mit Alkalisulfid dargestellten unter Wasserstoffsulfidentwicklung, aus den mit Alkalihydroxyd und Alkalicarbonat dargestellten, wenn sie sich ganz in Wasser lösten ohne, wenn sie unter Hinterlassung von Crocus antimonii sich lösten mit Wasserstoffsulfidentwicklung:

$$K_2Sb_2S_4 + 2\,HCl = Sb_2S_3 + 2\,KCl + H_2S.$$
$$3\,K_2Sb_2S_4 + 2\,KSbO_2 + 4\,H_2SO_4 = 4\,Sb_2S_3 + 4\,K_2SO_4 + 4\,H_2O.$$
$$K_2Sb_2S_4 + H_2SO_4 = Sb_2S_3 + K_2SO_4 + H_2S.$$

Spiessglanzlebern bilden sich aber nicht nur auf trocknem, sondern auch auf nassem Wege. Antimontrisulfid ist in wässriger Ammoniaklösung fast unlöslich (Unterschied von Arsentrisulfid), löst sich aber fein präparirt und besonders im amorphen Zustande in Alkalihydroxydlösung, in siedender Alkalicarbonatlösung, ebenso in Lösungen von Alkali- und Ammoniumsulfid und -hydrosulfid. In ersterer Weise entstehen Sulfantimonite und Antimonite, in letzterer nur Sulfantimonite. Diese Lösungen verhalten sich wie die der Spiessglanzlebern gegen Säuren; sie lösen aber auch in Siedhitze mehr Antimontrisulfid, als sie erkaltet gelöst halten können, scheiden daher einen Theil des Antimontrisulfids beim Erkalten amorph ab. Sie nehmen auch leicht Sauerstoff aus der Luft auf, es entsteht dabei aus dem Sulfantimonit zum Theil Sulfantimonat und Antimonit, aus diesem wohl gar Antimonat, beide fallen unter Umständen theilweis aus (s. Kermes minerale):

$$\begin{array}{rl} 3K_2Sb_2S_4 + 2O_2 = 4KSbS_3 + & 2KSbO_2, \\ \text{Dazu:} & \quad O_2 \\ \cline{2-2} & 2KSbO_3. \end{array}$$

Zu prüfen ist Antimontrisulfid auf Arsen: Es wird fein gepulvert mit 3 Th. Natriumnitrat gemengt, das Gemenge portionsweise in einen schwach rothglühenden Porcellantiegel getragen, in dem schon 1 Th. Natriumnitrat schmilzt, die verpuffte und eine Zeit lang geschmolzene Masse ausgegossen, nach dem Erkalten zerrieben mit weingeisthaltigem Wasser (1 : 5) übergossen und aufgeweicht. Alles Antimon bleibt als Natriumantimonat event. gemischt mit Eisenoxyd, Kupferoxyd und Bleiantimonat ungelöst; in Lösung geht bei Anwesenheit von Arsen neben Natriumsulfat, -nitrit und unzersetztem -nitrat auch Natriumarsenat. Die zu filtrirende Lösung wird mit Schwefelsäure angesäuert zur Trockne verdunstet, der Rückstand wieder in Wasser gelöst und in die auf etwa 60° erwärmte saure Lösung längere Zeit Wasserstoffsulfidgas geleitet: War Arsen vorhanden, so wird hierbei gelbes Arsentrisulfid neben Schwefel niederfallen. Oder es wird die filtrirte Lösung mit Salpetersäure angesäuert, zur Austreibung aller salpetrigen Säure gekocht, mit einigen Tropfen Silbernitratlösung versetzt, falls sie durch ausscheidendes Silberchlorid getrübt sein sollte wieder filtrirt; man giesst nun auf die in einem Reagensglase befindliche Lösung einige Tropfen Ammoniaklösung und sieht an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten bei sehr geringer Menge Arsen eine weisslich wolkige Trübung, bei etwas mehr Arsen einen rothbraunen Niederschlag von Silberarsenat, der sowohl in Ammoniak als in Salpetersäure löslich ist (Biltz). Auf Blei: Wird das Trisulfid wiederholt mit Ammoniumchlorid gemengt erhitzt, so hinterbleibt beigemischtes Blei als weisses Chlorid (Rose); auch wird seine Lösung in Salzsäure nach dem Concentriren, Erkalten und Mischen mit einem gleichen Volumen Weingeist krystallinisches Bleichlorid ausscheiden. Auf Kupfer und Eisen ist seine Lösung in Salzsäure wie Antimontrichloridlösung (S. 610) zu prüfen; auf Quarz, von dem Mirus 10 bis 15 Proc. gefunden: Er bleibt bei kurzem Kochen des Trisulfids mit 10 Th. Königswasser ungelöst, während nicht oxydirter Schwefel schwammig obenauf schwimmt; er wird nach dem Auswaschen mit Weinsäurelösung und Wasser abfiltrirt beim Glühen unverändert bleiben, in eine schmelzende Phosphorsalzperle eingetragen in dieser als Kieselskelett sich erkennen lassen.

Um Antimon im Trisulfid zu erkennen, wird es in Salzsäure gelöst, die Lösung giebt alle Reactionen des Antimontrichlorids, S. 610; zu bestimmen ist der Antimongehalt oder der Antimonsulfidgehalt im käuflichen Schwefelantimon in folgender Weise: Es wird eine gewogene Menge desselben sehr fein gepulvert in einem Glaskolben beim Erwärmen in Salzsäure unter Zusatz von wenig Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Kalilauge eben übersättigt, darauf mit Kaliumhydrosulfidlösung gemischt und digerirt, wobei Sulfide des Bleies, Kupfers und Eisens ungelöst bleiben, die des Antimons, event. des Arsens gelöst werden. Nach dem Erkalten wird die Mischung filtrirt, das Ungelöste ausgewaschen, das Gesammtfiltrat nach Bunsen's Methode mit Schwefeldioxydgas übersättigt. Dadurch werden Antimon-, event. Arsensulfid gefällt, aber letzteres löst sich beim Digeriren der Mischung im Wasserbade im entstandenen Kaliumhydrosulfit auf, während ersteres ungelöst bleibt:

$\alpha.\quad As_2S_3 + 2\,KHS = 2\,KAsS_2 + H_2S;$

$\beta.\quad 4\,KAsS_2 + 5\,SO_2 + 2\,H_2O = 2\,As_2S_3 + S_3 + 4\,KHSO_3;$

$\gamma.\quad 2\,As_2S_3 + 16\,KHSO_3 = 4\,KAsO_2 + 6\,K_2S_2O_3 + 8\,H_2O + S_3 + 7\,SO_2.$

Wird nun die Mischung so lange gekocht, bis etwa $^2/_3$ des Wassers verdampft sind und der entweichende Dampf nicht mehr nach Schwefeldioxyd riecht, so bleibt arsenfreies, allerdings schwefelhaltiges Antimonsulfid ungelöst. Es wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet, zur Entfernung des beigemengten Schwefels mit Kohlenstoffsulfid einige Male ausgewaschen, dann wie S. 601 angegeben in Antimonorthoantimonat übergeführt, und aus dessen Menge die des Antimons, resp. Antimontrisulfids berechnet (S. 602).

Stibium sulfuratum rubeum (Sulphur stibiatum rubeum, Kermes minerale, Pulvis Carthusianorum), Rothes Schwefelantimon (Mineralkermes, Karthäuserpulver). Dieses jetzt nur selten als Heilmittel gebrauchte Präparat ist in der Pharm. germ. aufgenommen und nach der in ihr für seine Darstellung angegebenen Vorschrift bereitet im Wesentlichen amorphes Antimontrisulfid mit Spuren von Natriumsulfantimonit und unbestimmten Mengen von Antimonoxyd oder Natriumantimonit, die darin unter dem Mikroskop in kleinen, farblosen, durchsichtigen Krystallen zu erkennen sind.

Das Präparat, welches namentlich im 18. Jahrhundert ein viel gebrauchtes Heilmittel war, hat schon R. Glauber 1658 gekannt und Alkermes aurificum minerale genannt, woraus später der abgekürzte Name Kermes minerale geworden ist. Es ist von Lemery zuerst 1707 durch Kochen von Schwefelantimon mit Lösungen von Potasche und Kaliumhydroxyd gewonnen. Nachdem es im Jahre 1714 von dem pariser Arzt de la Ligerie mit Erfolg als Heilmittel bei einem an Brustleiden erkrankten und von Thuillier, dem damaligen Senior der pariser medicinischen Facultät, bereits aufgegebenen Mönch angewandt worden war, erfreute es sich bald des Rufes eines vorzüglichen Heilmittels. In der Apotheke des Karthäuser Klosters wurde es vom Mönch Simon dargestellt; seine Bereitung aber war Geheimniss der Mönche, bis sie es 1720 an die französische Regierung verkauften und diese die Bereitung veröffentlichte. Sie bestand in mehrstündigem Kochen von Schwefelantimon mit einer Lösung von Kaliumcarbonat und langsames Erkaltenlassen der heiss filtrirten Lösung, wobei sich das Präparat ausscheidet. Geoffroy stellte es durch Zusammenschmelzen von 2 Th. Schwefelantimon mit 1 Th. Kaliumcarbonat, Auskochen der gebildeten Spiessglanzleber mit Wasser, und Erkaltenlassen der heiss filtrirten Lösung dar; später wurde es wieder nach Lemery's Methode dargestellt, nur wurde nach Cluzel, der 1806 einen von der Société de Pharmacie in Paris ausgesetzten Preis für die beste Bereitungsweise des Präparates erhielt, statt des Kaliumcarbonats Natriumcarbonat angewandt. Es wurden 6 Th. sehr fein präparirtes Schwefelantimon mit 128 Th. krystallisirtem Natriumcarbonat und der 10fachen Menge Wasser 30 bis 50 Minuten lang gekocht, dann die heiss filtrirte Lösung langsam erkalten gelassen; nach Pharm. Boruss. Ed. VI wurde 1 Th. Schwefelantimon mit 12 Th. krystallisirtem Natriumcarbonat und der 10fachen Menge Wasser zwei Stunden lang unter Ersetzung des verdampfenden Wassers gekocht und die siedende Lösung dann in ein Gefäss mit siedendem Wasser filtrirt. Die Pharm. germ. hat im Wesentlichen Cluzel's Vorschrift aufgenommen, nur lässt sie 1 Th. Schwefelantimon mit einer Lösung von 25 Th. Natriumcarbonat in 250 Th. Wasser zwei Stunden unter Ersetzung des verdampfenden Wassers in einem eisernen Kessel kochen, sonst auch die heisse Lösung in wenig heisses Wasser filtriren; der nach vollständigem Erkalten des Filtrats ausgeschiedene Niederschlag ist das Präparat

Es wird abfiltrirt, auf dem Filter mit reinem Wasser abgewaschen, bis dasselbe gefärbt abzulaufen beginnt und rothes Lackmuspapier nicht mehr bläuet. Dann wird es zwischen Fliesspapier abgepresst, an einem dunklen Orte bei etwa 25° getrocknet und zerrieben vor Licht geschützt aufbewahrt.

Der Prozess, der bei der Bildung des Präparates stattfindet, ist schon S. 636 angegeben. Das krystallisirte Antimontrisulfid muss sehr fein präparirt, geschlämmt sein, selbst dann löst es sich nur bei längerem Kochen in der verhältnissmässig grossen Menge Natriumcarbonatlösung theilweis auf als Natriumsulfantimonit und Natriumantimonit:

$$4\,Sb_2S_3 + 4\,Na_2CO_3 = 3\,Na_2Sb_2S_4 + 2\,NaSbO_2 + 4\,CO_2.$$

Das gelöste Natriumsulfantimonit löst nun in der Siedhitze mehr Antimonsulfid auf, als in der Lösung beim Erkalten gelöst bleiben kann, und dieses in Siedhitze erst aufgenommene Antimonsulfid scheidet sich beim Erkalten der Lösung amorph, rothbraun aus; mit ihm scheidet sich aber auch aus der erkaltenden Lösung etwas Natriumantimonit, oder durch Zersetzung desselben entstandenes Antimonoxyd in kleinen farblosen Krystallen aus, deren Menge von der des Natriumcarbonats abhängig ist, welches unzersetzt in Lösung blieb. Der Niederschlag wird nur amorphes Antimonsulfid sein, wenn eine grössere Menge Natriumcarbonat gelöst bleibt, die das entstandene Natriumantimonit auch beim Erkalten der Lösung gelöst zu halten vermag; er wird um so mehr Antimonoxyd enthalten, je weniger Natriumcarbonat unzersetzt in Lösung blieb.

Nach der von der Pharm. germ. aufgenommenen Vorschrift bereiteter Kermes enthält nur sehr wenig Antimonoxyd, denn es bleibt in der von ihm abfiltrirten Flüssigkeit so viel Natriumcarbonat, dass es auch bei gewöhnlicher Temperatur die grösste Menge des entstandenen Natriumantimonits gelöst halten kann. Ungleich oxydreicher aber würde ein Kermes ausfallen, der durch wiederholtes längeres Kochen von Schwefelantimon mit der vom bereits erhaltenen Kermes abfiltrirten Lösung dargestellt würde. Sonnenberg, der nach Cluzel's Vorschrift Kermes darstellte, aber vier Male nach einander Schwefelantimon mit einer und derselben Natriumcarbonatlösung kochte, fand im ersten Niederschlag 8, im zweiten 33, im dritten 43, im vierten 67 Procent Antimonoxyd. Bei der ersten Kochung bleibt so viel Natriumcarbonat gelöst, dass es fast alles gebildete Natriumantimonit auch beim Erkalten gelöst halten kann; bei der zweiten Kochung, wo wieder ein Theil des Natriumcarbonats mit Schwefelantimon sich zu Natriumsulfantimonit und Natriumantimonit umsetzt, wird die Menge des letzteren in der siedenden Flüssigkeit vergrössert, die des Natriumcarbonats verringert, so dass das neu gebildete Natriumantimonit beim Erkalten der Lösung nicht mehr gelöst bleiben kann, sich viel mehr Antimonoxyd resp. Natriumantimonit ausscheiden muss als das erste Mal, und so geht es bei der dritten und vierten Kochung fort. Es ist nun nicht gleichgültig für die arzneiliche Verwendung des Präparates, welche Mengen Antimonoxyd in ihm enthalten sind, denn das Antimonoxyd wirkt stark brechenerregend; es muss daher das Präparat genau nach Vorschrift der Pharmacopoe nur durch einmaliges Kochen des Schwefelantimons mit Natriumcarbonatlösung dargestellt werden, ein nochmaliges Kochen des ungelöst gebliebenen Schwefelantimons mit der vom Kermes abfiltrirten Flüssigkeit ist nicht erlaubt, da der dabei entstehende zweite Kermes zu oxydreich werden würde.

Da die vom Kermes abfiltrirte Flüssigkeit in Siedhitze reichlich und mehr als Natriumcarbonatlösung für sich Antimonoxyd löst, so ist es nach Otto vielleicht nicht das Natriumcarbonat, sondern das Natriumsulfantimonit, welches das entstehende Natriumantimonit gelöst hält. Gleichviel aber, welches Salz es gelöst hält, es scheidet nicht gleichzeitig mit dem amorphen Antimonsulfid, sondern zum Theil später als dieses das Antimonoxyd aus dem heissen Filtrat beim Erkalten aus. Daher muss das Filtrat vollständig erkaltet sein, bevor der niedergefallene Kermes abfiltrirt werden darf. Das Trocknen des abfiltrirten, gewaschenen und zwischen Fliesspapier abgepressten Kermes muss bei nicht zu hoher Temperatur im dunkeln Raum geschehen, darf aber auch nicht zu langsam erfolgen, da sein Antimonsulfid sich bei etwas hoher Temperatur, namentlich im Licht, ebenso bei langem Liegen im feuchten Zustande, theilweis oxydirt, das Präparat also oxydreicher werden würde; deshalb muss der Kermes auch mit luftfreiem, ausgekochtem Wasser abgewaschen werden. Dass das Antimonoxyd lediglich beim Auswaschen und Trocknen des Kermes durch Oxydation aus dem Antimonsulfid gebildet werde ist nicht richtig; der Kermes enthält je nach Bereitung schon vor dem Auswaschen und Trocknen mehr oder weniger Antimonoxyd; es kann seine Menge nur beim Waschen und Trocknen vermehrt werden.

Wegen der schweren Löslichkeit des selbst sehr fein präparirten krystallisirten Schwefelantimons in siedender Natriumcarbonatlösung ist die Kermesausbeute verhältnissmässig gering. Liebig hat daher vorgeschlagen, zur Kermesbereitung das leichter lösliche amorphe Schwefelantimon zu verwenden. Das nach seiner Angabe aus 5 Th. gepulvertem Schwefelspiessglanz erhaltene amorphe Schwefelantimon (S. 634) wird gleich nach dem Ausfällen mit Schwefelsäure in drei gleiche Theile getheilt, jeder Theil für sich abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen. Der erste wird mit 13·5 Th. krystallisirtem Natriumcarbonat und 170 Th. Wasser in einem eisernen Kessel gekocht, wird sich fast ganz lösen, die filtrirte Lösung scheidet beim Erkalten Kermes ab. Mit der davon abfiltrirten Flüssigkeit wird dann der zweite Theil amorphes Schwefelantimon gekocht, wieder filtrirt, die erkaltende Lösung scheidet abermals Kermes ab; mit der davon getrennten Flüssigkeit wird endlich der dritte Theil Schwefelantimon gekocht und eine dritte Portion Kermes erhalten. Die drei Portionen Kermes werden mit kaltem Wasser gewaschen, bei sehr gelinder Wärme im Dunkeln getrocknet; sie müssen aber bei ihrem verschiedenen Oxydgehalt gemischt werden, dann sollen 30 Proc. Antimonoxyd darin sein, was freilich viel mehr ist, als sich im Kermes der Pharm. germanica findet. Am meisten stimmt mit diesem im Oxydgehalt der nach Liebig's Vorschrift zum ersten Male ausgeschiedene Kermes überein; die von ihm getrennte Flüssigkeit darf dann aber nicht wieder zur Lösung neuer Mengen von amorphem Schwefelantimon verwendet werden, denn der zum zweiten Male entstehende Kermes ist schon sehr oxydreich.

Da der Kermes auch bei sorgfältigster Bereitung nach Vorschrift der Pharmacopoe, und nun gar nach verschiedenen Methoden, wechselnde Mengen von Antimonoxyd enthalten kann, so ist statt dessen in neuerer Zeit amorphes Schwefelantimon als „oxydfreier Kermes" mit einer bestimmten Menge Antimonoxyd gemengt als „oxydhaltiger Kermes" dispensirt worden (S. 634).

Kermes minerale der Pharm. germ. ist ein lockeres, feurig braunrothes, geruch- und geschmackloses Pulver, das einen rothen Strich auf Papier erzeugt; unter dem Mikroskop erkennt man darin zwischen braunrothem, amorphen Antimontrisulfid kleine farblose, durchsichtige Krystalle von Antimonoxyd oder Natriumantimonit, die um so grösser sind, je langsamer die Lösung bei Bildung des Kermes erkaltete, und die ihm mittelst Weinsäurelösung entzogen werden können. In Wasser und Weingeist ist Kermes unlöslich, beim Kochen mit Wasser entwickelt er etwas Wasserstoffsulfidgas; in Salzsäure löst er sich ganz zu Antimontrichlorid unter Wasserstoffsulfidgasentwicklung, die Lösung scheidet auf Zusatz von Wasser Antimonoxychlorid aus; in warmer Kalilauge ist er als Kaliumsulfantimonit und Kaliumantimonit löslich, nur wenn er nach Liebig's Methode dargestellt ist, bleibt etwas Spiessglanzsafran ungelöst; in wässriger Ammoniaklösung ist er kaum löslich. Er schmilzt bei Luftabschluss erhitzt, erstarrt beim Erkalten wieder zu grauschwarzem Schwefelantimon; ein oxydreicher Kermes schmilzt auch zu Spiessglanzglas zusammen, beim Erhitzen an der Luft aber entwickelt er Schwefeldioxyd und Antimonorthoantimonat (Spiessglanzasche) hinterbleibt.

Zu prüfen ist Kermes wie Antimontrisulfid (S. 638), auf Eisen, Blei, Kupfer; Arsen wird in dem nach der Pharm. germ. bereiteten kaum enthalten sein, auch wenn das angewendete Antimonsulfid arsenhaltig war, denn es würde als Natriumsulfarsenit beim Ausscheiden des Kermes gelöst geblieben sein; auf Natriumcarbonat ist er aber zu prüfen: Es wird zurückbleiben, wenn mit ihm geschütteltes kaltes Wasser abfiltrirt in einem Uhrgläschen verdunstet wird, das Wasser selbst wie der mit wenig Wasser befeuchtete Rückstand wird alkalisch reagiren. Zur Nachweisung und Bestimmung des in ihm enthaltenen Antimonoxyds resp. Natriumantimonits wird er mit wässriger Weinsäurelösung wiederholt geschüttelt, es löst sich nur Antimonoxyd und Natriumantimonit; aus dem Gewichtsverlust, den der abfiltrirte, mit Wasser hinterher gut ausgewaschene und getrocknete Kermes erlitten hat, ist die Menge seines Oxydes zu berechnen, aus dem Auszuge aber nach Ansäuern mit Salzsäure durch Wasserstoffsulfid das Antimon als orangegelbes Antimontrisulfid auszuscheiden.

Antimonpentasulfid (Antimonsulfid, Antimonpersulfid), $Sb_2S_5, = (SbS_2)_2S, = \begin{matrix} SbS-S \\ SbS-S \end{matrix}\!>\!S$, kommt in der Natur nicht vor, kann nicht wie das Trisulfid durch Zusammenschmelzen von Antimon und Schwefel erhalten werden, ist nur auf nassem Wege darzustellen, in der Pharmacopoea germanica als

Stibium sulfuratum aurantiacum (Sulphur stibiatum aurantiacum, Sulphur auratum Antimonii), Orangefarbiges Schwefelantimon, Goldschwefel, aufgenommen, aber sie giebt keine Vorschrift zu seiner Darstellung. Das Präparat ist bereits im 15. Jahrhundert Basilius Valentinus bekannt gewesen, Quercetanus nannte es 1603 Goldschwefel, Hirsching gab 1761 ein Verfahren zu seiner Bereitung an, das im Laufe der Jahre oft abgeändert ist, früher kein reines Pentasulfid ergab. Es existiren unzählige Angaben über die Darstellung des seit Ende des vorigen Jahrhunderts sehr viel als Medicament gebrauchten Goldschwefels von Wiegleb, Westrumb, Trommsdorff, Schlippe, Geiger, Mitscherlich, Duflos u. A.; sie alle kommen auf die Bildung eines Alkalisulfantimonats und dessen Zersetzung durch Säuren zurück. Eine derartige Bereitung ist auch die einfachste, allein gebräuchliche; eine andere Darstellung durch Fällen einer wässrigen weinsäurehaltigen Lösung von Antimonpentachlorid mit Wasserstoffsulfid ist umständlicher, da sie ein ganz reines, arsenfreies Antimonpentachlorid voraussetzt und überdies ist es nicht entschieden, ob der entstehende Niederschlag Pentasulfid, oder wasserhaltiges Pentasulfid ist, Wittstein meint freilich das erstere.

Sulfantimonate sind Verbindungen des Antimonpentasulfids mit Metallsulfiden, ebenso wie Sulfantimonite Verbindungen des Antimontrisulfids mit Metallsulfiden sind (S. 636); sie sind als Salze der Orthosulfantimonsäure, H_3SbS_4, anzusehen, einer Orthoantimonsäure, H_3SbO_4, in der für Sauerstoff Schwefel eingetreten ist, sie entsprechen der Formel $\overset{\prime}{M}_3SbS_4$ und $\overset{\prime\prime}{M}_3(SbS_4)_2$. Die Alkali- und Erdalkalisulfantimonate sind in Wasser löslich, entstehen durch Lösen von Antimonpentasulfid in Metallsulfid- und Hydrosulfidlösungen, z. B. Kalium- und Ammoniumsulfantimonate nach den Gleichungen

$$Sb_2S_5 + 3K_2S = 2K_3SbS_4;$$
$$Sb_2S_5 + 6NH_4HS = 2(NH_4)_3SbS_4 + 3H_2S;$$

sie entstehen neben Antimonaten beim Lösen von Pentasulfid in Alkalihydroxyd- und Erdalkalihydroxydlösungen, z. B. das Calciumsulfantimonat:

$$8Sb_2S_5 + 18Ca(OH)_2 = 5Ca_3(SbS_4)_2 + 3Ca(SbO_3)_2 + 18H_2O.$$

Säuren scheiden aus ihnen nicht Orthosulfantimonsäure aus, sondern unter Wasserstoffsulfidentwicklung Antimonpentasulfid, z. B. Salzsäure aus Ammoniumsulfantimonat:

$$2\,(NH_4)_3SbS_4 + 6\,HCl = Sb_2S_5 + 6\,NH_4Cl + 3\,H_2S.$$

Selbstverständlich können zur Gewinnung von Pentasulfid die Alkalisulfantimonate nicht aus Pentasulfid dargestellt werden; sie werden vielmehr aus Antimontrisulfid bereitet, das mit Schwefel nicht direct zu verbinden ist, aber beim Lösen in Alkalisulfid unter Zusatz von Schwefel, beim Zusammenschmelzen mit Alkalisulfid und Schwefel, oder statt des ersteren mit Alkalisulfat und Kohle Alkalisulfantimonate bildet:

$$Sb_2S_3 + 3\,K_2S + S_2 = 2\,K_3SbS_4;$$

$$Sb_2S_3 + 3\,Na_2SO_4 + 6\,C_2 + S_2 = 2\,Na_3SbS_4 + 12\,CO.$$

In älteren Zeiten wurde Goldschwefel mit Säuren aus Lösungen von Spiessglanzlebern gefällt, die durch Einwirkung der Luft mehr oder weniger oxydirt waren, mithin Sulfantimonate enthielten, wohl nie frei von Sulfantimoniten waren, so dass der niederfallende Goldschwefel stets mehr oder weniger Kermes enthielt (S. 637). Später schmolz man in verschiedenen Verhältnissen Schwefelantimon, Schwefel und Kaliumcarbonat in einem bedeckten Tiegel zusammen, liess die Masse nach $^1/_4$stündigem Schmelzen erkalten, löste sie dann in Wasser und fällte aus der filtrirten Lösung, welche Kaliumsulfantimonat und Kaliumantimonat enthielt, mit Schwefelsäure das Pentasulfid:

$$\begin{array}{rc} & 4\,Sb_2S + 4\,S_2 + 9\,K_2CO_3 = 5\,K_3SbS_4 + 3\,KSbO_3 + 9\,CO_2, \\ \text{Dazu:} & 9\,H_2SO_4 \\ \cline{2-2} & 4\,Sb_2S_5 + 9\,K_2SO_4 + 9\,H_2O. \end{array}$$

Da die Schmelze meistens aber auch Kaliumsulfantimonit enthielt, so schied sich aus ihrer Lösung bei allmäligem Mischen mit Säure erst braunrother Kermes, später dann aus dem Sulfantimonat orangefarbenes Antimonpentasulfid aus; letzteres hiess früher Sulphur auratum tertiae praecipitationis. Nach anderen Vorschriften kochte man Schwefelantimon und Schwefel zusammen mit Kali- oder Natronlauge, auch mit Calciumhydroxyd und Wasser, schied dann aus der Lösung von Sulfantimonat und Antimonat mit Salzsäure das Pentasulfid aus, das aber stets mit Schwefel gemengt war, der aus gebildetem Sulfid und Thiosulfat durch die Säure abgeschieden wurde:

$$\begin{array}{rc} & 4\,Sb_2S_3 + 4\,S_2 + 18\,KOH = 5\,K_3SbS_4 + 3\,KSbO_3 + 9\,H_2O, \\ \text{Dazu:} & 18\,HCl \\ \cline{2-2} & 4\,Sb_2S_5 + 18\,KCl + 9\,H_2O. \end{array}$$

$$\begin{array}{rc} & 2\,S_2 + 6\,KOH = 2\,K_2S + K_2S_2O_3 + 3\,H_2O, \\ \text{Dazu:} & 6\,HCl \\ \cline{2-2} & 2\,S_2 + 6\,KCl + 3\,H_2O. \end{array}$$

Und auch Arsensulfid war wohl meistens in dem so dargestellten Goldschwefel, denn aus fast stets arsenhaltigem Schwefelantimon war Alkalisulfarsenit entstanden, das durch Säuren unter Abscheidung von Arsentrisulfid zersetzt wurde. Dazu kam, dass bei zu wenig angewandtem Schwefel auch Sulfantimonit entstand, dieses mit Säuren Kermes gab. Ein Fortschritt war es zu nennen, als man zur Darstellung des Goldschwefels die Lösung eines krystallisirten Sulfantimonats mit Säuren zersetzte. Dazu eignet sich am besten

Natriumsulfantimonat, Schlippe's Salz, $Na_3SbS_4, 9H_2O$, denn es krystallisirt ganz rein in grossen, an der Luft nicht zerfliesslichen, nicht zu leicht in Wasser löslichen Krystallen, selbst aus Sulfantimonit, Sulfarsenit, Sulfarsenat, Thiosulfat und Sulfide enthaltenden Lösungen; es ist bei weitem dem Kaliumsalz vorzuziehen, das an der Luft zerfliesst, leichter in Wasser löslich ist. Da das dem Schlippe'schen Salz entsprechende Natriumsulfarsenat, $Na_3 As S_4$, $15 H_2 O$, leichter in Wasser löslich ist, daher schwieriger als Schlippe'sches Salz krystallisirt, so bleibt es beim Auskrystallisiren des letzteren in der Mutterlauge; man kann also ein arsenfreies Schlippe'sches Salz aus arsenhaltigem Schwefelantimon gewinnen.

Nach der von Schlippe 1821 gegebenen Vorschrift schmilzt man zur Gewinnung dieses Salzes 8 Th. wasserfreies Natriumsulfat, 2 Th. Holzkohlenpulver und 4 Th. Schwefelantimon in einem bedeckten Tiegel bis zu ruhigem Fluss, lässt die Schmelze dann erkalten, kocht sie grob zerschlagen mit 3 bis 4 Th. Wasser unter Zusatz von 1 Th. Schwefel, verdunstet die filtrirte Lösung rasch bis zur Krystallisation und wäscht die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle des Salzes auf einem Trichter erst mit sehr verdünnter Natriumhydroxydlösung, dann mit etwas Wasser. Den hierbei stattfindenden Prozess drückt die Gleichung S. 646 aus, aber die Mengenverhältnisse der Ingredienzien entsprechen derselben nicht; besser stellt man das Salz in folgender Weise dar.

Es werden 12 Th. wasserfreies Natriumsulfat, 9·5 Th. Schwefelantimon und 5 Th. Holzkohlenpulver innig gemengt in einem bedeckten Tiegel im Kohlenfeuer erhitzt. Nachdem der Inhalt des Tiegels flüssig geworden ist, nicht mehr schäumt und dann noch eine Viertelstunde bei derselben Temperatur erhalten ist, wird er in einen eisernen Kessel ausgegossen, nach dem Erkalten gepulvert mit 2·2 Th. Schwefelpulver gemischt, das Gemenge mit

50 bis 60 Th. Wasser eine halbe Stunde lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, und die Lösung filtrirt. Dieses Filtrat wird in einer Porcellanschale zur Krystallisation verdampft, es scheiden sich Krystalle von Natriumsulfantimonat aus:

$$\alpha.\quad \underbrace{3\,Na_2SO_4}_{\substack{426\\(12)}} + \underbrace{Sb_2S_3}_{\substack{336\\(9\cdot4)}} + \underbrace{6\,C_2}_{\substack{144\\(4\cdot1)}} = \underbrace{Na_2Sb_2S_4}_{\substack{414\\(11\cdot6)}} + \underbrace{2\,Na_2S}_{\substack{156\\(4\cdot3)}} + 12\,CO;$$

$$\beta.\quad \underbrace{Na_2Sb_2S_4}_{\substack{414\\(11\cdot6)}} + \underbrace{2\,Na_2S}_{\substack{156\\(4\cdot3)}} + \underbrace{S_2}_{\substack{64\\(1\cdot8)}} + 18\,H_2O = \underbrace{2\,Na_3SbS_4,\ 9\,H_2O}_{\substack{958\\(27)}}.$$

Duflos änderte die Verhältnisse zwischen den Ingredienzien und fand, dass schon beim Glühen einer Mischung von 100 Th. wasserfreiem Natriumsulfat, 138 Th. Schwefelantimon und 33·3 Th. Kohle im bedeckten Tiegel auch ohne Zusatz von Schwefel unter Kohlenoxydentwicklung Natriumsulfantimonat neben metallischem Antimon entstehe:

$$\underbrace{9\,Na_2SO_4}_{\substack{1278\\(100)}} + \underbrace{5\,Sb_2S_3}_{\substack{1680\\(132)}} + \underbrace{18\,C_2}_{\substack{432\\(33\cdot8)}} = 6\,Na_3SbS_4 + 2\,Sb_2 + 36\,CO.$$

Allerdings geht die Zersetzung in der Weise vor sich, allein es ist sehr schwer, dabei eine von Sulfantimonit freie Schmelze zu bekommen; zu empfehlen ist das Verfahren nur dann, wenn die Lösung der Schmelze vor ihrem Verdampfen noch mit Schwefelpulver vermischt einige Zeit gekocht wird.

Mitscherlich liess das Salz auf nassem Wege darstellen, 65 Th. krystallisirtes Natriumcarbonat (24 Th. wasserfreies) mit 26 Th. Kalk, 26 Th. Schwefelantimon, 6·5 Th. Schwefel mit der genügenden Menge Wasser kochen und die filtrirte Lösung zur Krystallisation verdampfen; Mohr nimmt 9 Th. krystallisirtes Natriumcarbonat, 3 Th. Kalk, 3 Th. Schwefelantimon und 1 Th. Schwefel. Die frühere Preussische Pharmacopoe hatte im Wesentlichen Mitscherlich's Vorschrift aufgenommen, wonach ein gutes Salz erhalten wird: Es werden 70 Th. krystallisirte rohe Soda in einem eisernen Kessel in 250 Th. Wasser gelöst, zur erwärmten Lösung unter Umrühren eine aus 26 Th. Kalk und 70 Th. Wasser bereitete Kalkmilch, dann 36 Th. sehr fein präparirtes Schwefelantimon und 7 Th. Schwefel gesetzt und das Ganze unter Umrühren und Ersetzen des verdampfenden Wassers so lange gekocht, bis die graue Farbe des Ungelösten verschwunden ist. Die Flüssigkeit wird abfiltrirt, das Ungelöste nochmal mit 150 Th. Wasser aufgekocht, wieder filtrirt und mit etwas heissem Wasser gewaschen. Die vereinigten, durch Absetzen geklärten Flüssigkeiten werden dann zur Krystallisation verdunstet und in einem zu bedeckenden Gefässe stehen gelassen; die nach dem Erkalten aber ausgeschiedenen Krystalle von Natriumsulfantimonat werden auf einem Trichter gesammelt, mit sehr verdünnter Natronlauge abgewaschen und zwischen Papier schnell getrocknet. Der hierbei stattfindende Prozess ist nach Mitscherlich folgender:

$$\underbrace{9\,Na_2CO_3, 10\,H_2O}_{\substack{2574\\(100)}} + \underbrace{9\,CaO}_{\substack{504\\(19{\cdot}6)}} + \underbrace{4\,Sb_2S_3}_{\substack{1344\\(52{\cdot}2)}} + \underbrace{4\,S_2}_{\substack{256\\(9{\cdot}9)}} =$$

$$\underbrace{5\,Na_3SbS_4, 9\,H_2O}_{\substack{2395\\(93)}} + 3\,NaSbO_3 + 9\,CaCO_3 + 45\,H_2O.$$

Es bilden sich lösliches Natriumsulfantimonat und ungelöst bleibendes Natriumantimonat und Calciumcarbonat. Die von der preussischen Pharmacopoe angegebenen Gewichtsmengen der einzelnen Substanzen entsprechen denen der Gleichung ziemlich, sie lässt auf 100 Th. krystallisirte Soda 37·1 Th. Kalk, 51·5 Th. Schwefelantimon und 10 Th. Schwefel nehmen, also nur fast noch einmal so viel Kalk als nöthig ist; es kann die Kalkmenge allerdings um $^1/_3$ vermindert werden unbeschadet der Ausbeute und Güte des Schlippe'schen Salzes, allein die grössere Menge Kalk schadet auch nicht, ist sogar von Vortheil, weil er bei Verwendung von arsenhaltigem Schwefelantimon das Arsen zum Theil als ungelöst bleibendes Calciumarsenat bindet.

Nach Unger soll die Bildung in anderer Weise verlaufen: Das Natriumcarbonat wird durch den Kalk in Natriumhydroxyd verwandelt, dessen Lösung bildet mit dem Schwefelantimon neben Natriumsulfid und Natriumantimonat ein noch nicht isolirtes Antimondisulfid, dieses dann mit Schwefel, Natriumsulfid und Natriumhydroxyd lösliches Schlippe'sches Salz und ausscheidendes Natriumantimonat:

α. $Na_2CO_3, 10\,H_2O + CaO = 2\,NaOH + CaCO_3 + 9\,H_2O$;
β. $12\,NaOH + 3\,Sb_2S_3 = 2\,Sb_2S_2 + 5\,Na_2S + 2\,NaSbO_3 + 6\,H_2O$;
γ. $6\,Sb_2S_2 + 2\,Na_2S + 24\,NaOH + 9\,S_2 = 8\,Na_3SbS_4 + 4\,NaSbO_3 + 12\,H_2O$.

Die Ausbeute an Schlippe'schem Salz ist in Wirklichkeit aber grösser, als sich nach dieser Gleichung berechnen lässt, weil das viele Natriumsulfid der Lösung auf das Natriumantimonat zersetzend einwirkt unter Bildung von Schlippe'schem Salz:

$$4\,Na_2S + NaSbO_3 + 3\,H_2O = Na_3SbS_4 + 6\,NaOH.$$

Aus dem Natriumsulfid der Lösung entsteht auch beim Sieden Natriumthiosulfat ($2\,Na_2S + H_2O + 2\,O_2 = Na_2S_2O_3 + 2\,NaOH$); daher kommt es, dass die Mutterlauge ein Salz enthält, das in sechsseitigen spitzen Pyramiden und Säulen auskrystallisiren kann, beim Umkrystallisiren in Natriumsulfantimonat und Natriumthiosulfat sich zersetzt, nach Unger der Formel $Na_3SbS_4, Na_2S_2O_3, 20\,H_2O$ entsprechend zusammengesetzt sein soll.

Schlippe'sches Salz erscheint in grossen, schwach gelblichen Tetraëdern; seine wässrige Lösung (in 3 Th. Wasser löslich) reagirt schwach alkalisch, schmeckt kühlend, salzig, schwefelleberartig, wird durch Weingeist gefällt, denn in Weingeist, auch in Aether ist das Salz unlöslich. Es wird an der Luft braun, scheidet in Folge einer Oxydation Kermes aus, während nach einiger Zeit Natriumcarbonat und -thiosulfat gelöst sind. Seine wässrige Lösung löst in Siedhitze Schwefel, Antimon, Antimontrisulfid, Antimonoxyd auf, die Lösung scheidet beim Erkalten Schwefel, Antimon und Trisulfid als Kermes, Antimonoxyd als Spiessglanzsafran aus. Wegen seiner Veränderlichkeit an der Luft muss das Salz unter wenig Natriumhydroxyd enthaltendem Weingeist aufbewahrt werden. Das Salz wird durch alle Säuren unter Abscheidung von Pentasulfid zersetzt, darauf beruht seine Verwendung.

Zur Gewinnung des Goldschwefels werden nach Pharm. Boruss. Ed. VII. 24 Th. abgewaschenes Natriumsulfantimonat in 100 Th. Wasser gelöst. Es wird die klare Lösung mit 600 Th. Wasser verdünnt unter Umrühren in eine kalte Mischung von 9 Th. Schwefelsäure und 200 Th. Wasser gegossen, der ausgefällte Goldschwefel auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, zwischen Papier abgepresst und an einem dunklen Orte bei 25° getrocknet. Den hierbei stattfindenden Prozess erläutert die Gleichung

$$\underbrace{2\,Na_3SbS_4, 9\,H_2O}_{\substack{958\\(24)}} + \underbrace{3\,H_2SO_4}_{\substack{294\\(7{\cdot}36)}} = \underbrace{Sb_2S_5}_{\substack{400\\(10{\cdot}02)}} + 3\,Na_2SO_4 + 3\,H_2S + 18\,H_2O.$$

Die Fällung des Goldschwefels muss bei der starken Wasserstoffsulfidgasentwicklung im Freien geschehen, der Arbeiter sich vor dem Einathmen des Gases schützen. Die anzuwendende Schwefelsäure darf keine Metalle enthalten, welche durch Wasserstoffsulfid als Metallsulfide gefällt würden, die oft Arsen, stets Blei enthaltende englische Schwefelsäure muss daher vor ihrer Verwendung nach Verdünnung mit Wasserstoffsulfid gesättigt, und nach einiger Zeit vom Arsen- und Bleisulfid durch Filtriren getrennt werden. Statt Schwefelsäure ist auch reine Salzsäure zu brauchen und zwar auf 24 Th. Schlippe'sches Salz 24 Th. 25procentige, oder 20 Th. rohe, aber mit Wasserstoffsulfid gereinigte 33procentige Salzsäure. Um einen feurig orangerothen Goldschwefel zu erhalten, müssen Salzlösung und Säure kalt, und mindestens so stark wie angegeben mit Wasser verdünnt sein; es ist geboten, die Salzlösung in die verdünnte Säure, nicht diese in jene zu giessen, denn im ersteren Falle wird der entstehende Niederschlag bei dem Ueberschuss von Säure nur mit dieser in Berührung kommen, während er im zweiten wenigstens anfangs mit der Salzlösung in Berührung kommt und missfarbig bräunlich werden wird, da Natriumsulfantimonat ihm Schwefel entzieht, ihn in Kermes verwandelt. Nach der Fällung empfiehlt es sich, ihn sogleich nach dem Absetzen durch Abgiessen der Flüssigkeit, wiederholtes Mischen mit Wasser und Abgiessen ziemlich auszuwaschen, dann erst auf ein Filter, bei grösseren Mengen auf ein Colatorium, oder in einen Spitzbeutel zu bringen; denn bleibt die Salzlösung lange über dem Niederschlage stehen, so wird sie bei ihrem Gehalt an Wasserstoffsulfid durch die oxydirende Einwirkung der Luft auf diesen Schwefel ausscheiden, der dem Goldschwefel beigemengt bliebe. Auf dem Filter muss der Niederschlag, bevor er trocknet, rasch mit kaltem Wasser gewaschen werden, bis das ablaufende Waschwasser durch Bariumchlorid, oder nach Anwendung von Salzsäure zur Fällung, durch Silbernitrat nicht mehr getrübt wird. Das Auswaschen grösserer Mengen des sehr voluminösen, oft fast gallertartig erscheinenden feuchten Goldschwefels ist zuweilen recht schwierig und muss doch rasch erfolgen, da er sich an der Luft stets etwas oxydirt; ihn nicht ganz auszuwaschen und erst zu trocknen, dann zu zerreiben und völlig auszuwaschen ist nicht zu empfehlen, da er dabei schwierig rein wird. Dagegen empfiehlt es sich, ihn im Winter zu bereiten, und im Spitzbeutel ziemlich ausgewaschen frieren zu lassen: beim Wiederaufthauen ist er ganz krümlig, lässt sich leicht mit Wasser anreiben, sehr fein vertheilen, nimmt ein kleines Volumen ein und lässt sich leicht mit Wasser vollständig auswaschen. Zu langes Liegen des feuchten Goldschwefels an der Luft, ebenso zu hohe Temperatur beim Trocknen sind zu vermeiden, da er dabei langsam oxydirt wird, namentlich unter Mitwirkung des Lichtes.

Goldschwefel ist ein feines, amorphes, lockeres, orangerothes, geruch- und geschmackloses Pulver, das sich an der Luft im Licht zu Antimonorthoantimonat, Sb_2O_4, unter Entwicklung von Schwefeldioxyd oxydirt. Wird er in einem gewöhnlichen Glase aufbewahrt, so bedeckt sich dessen Innenfläche leicht mit einem weissen Ueberzug dieses Oxydationsproductes, er muss daher vor Licht geschützt gut verschlossen aufbewahrt werden. Er blähet sich beim Erhitzen an der Luft auf, verbrennt weiterhin mit blauer Flamme unter Schwefeldioxydentwicklung und Hinterlassung von Antimonorthoantimonat; bei mehrstündigem Erhitzen auf 115° im Glasröhrchen, also unter Luftabschluss, sublimirt Schwefel und schwarzes Antimontrisulfid bleibt zurück; vor dem Löthrohr auf Kohle erhitzt verbrennt er mit Schwefelflamme und giebt weissen Antimonoxyd-Beschlag.

In Wasser, Weingeist, Aether ist er unlöslich; einige flüchtige Oele, namentlich Terpentinöl, auch Kohlenstoffsulfid, jedoch dieses nur beim Erwärmen, entziehen ihm einen Theil seines Schwefels, nach Mitscherlich 2 Atome, nach Braun 1 Atom, so dass in letzterem Falle eine dem Antimonorthoantimonat entsprechend zusammengesetzte Verbindung zurückbliebe; factisch werden ihm wechselnde Mengen Schwefel entzogen. Daraufhin liessen Proust und Berzelius es längere Zeit ungewiss, ob Goldschwefel überhaupt eine besondere chemische Verbindung, oder ein Gemenge von Trisulfid und Schwefel sei; allein der Umstand, dass die genannten Lösungsmittel ihm nie constante Mengen Schwefel entziehen, sowie seine Löslichkeit in wässriger Ammoniaklösung, sprechen für eine chemische Verbindung. Einem Gemenge von Trisulfid und Schwefel würden stets 2 Atome Schwefel entzogen werden müssen, es würde in wässriger Ammoniaklösung ganz unlöslich sein. Goldschwefel löst sich in etwa 150 Th. wässriger 10-procentiger Ammoniaklösung, schwer in 60 bis 80 Th., wie es die Pharm. germ. verlangt; er löst sich auch in Kalilauge beim Erwärmen, es entstehen Sulfantimonate und Antimonate:

$$4\,Sb_2S_5 + 18\,NH_3 + 9\,H_2O = 5\,(NH_4)_3SbS_4 + 3\,NH_4SbO_3;$$
$$4\,Sb_2S_5 + 18\,KOH = 5\,K_3SbS_4 + 3\,KSbO_3 + 9\,H_2O;$$

er löst sich in Alkalisulfid- und -hydrosulfid-Lösungen zu Sulfantimonaten (S. 645), in erwärmter Alkalicarbonatlösung, aber fast gar nicht in Ammoniumcarbonat (Unterschied von Arsensulfid). In heisser concentrirter Salzsäure löst er sich unter Abscheidung von Schwefel und Wasserstoffsulfidentwicklung zu Trichlorid (S. 615); langsam wird er unter Wasserstoffsulfidentwicklung durch verdünnte organische Säuren zersetzt, darf daher nicht zusammen mit Fruchtsäften, oder mit Säften gemischt verordnet werden, die, wie z. B. Syrupus althaeae, im Sommer leicht sauer werden.

Dass Antimonpentasulfid mit Metallsulfiden Sulfantimonate bildet, die Alkalisulfantimonate auf trocknem und nassem Wege erhalten werden können, ist schon S. 645 angegeben. Sie sind nach der Formel $\overset{\prime}{M}_3SbS_4$ zusammengesetzt, die in Wasser löslichen Alkali- und Erdalkalisulfantimonate sind krystallisirbar, die in Wasser unlöslichen werden aus den Lösungen jener durch andere Metallsalzlösungen gefällt, wobei jedoch ein Ueberschuss des Alkalisulfantimonats bleiben muss. Dass Säuren aus Sulfantimonaten nicht Orthosulfantimonsäure, sondern unter Wasserstoffsulfidentwicklung Antimonpentasulfid fällen ist schon gesagt; selbst Kohlendioxyd vermag diese Zersetzung herbeizuführen, bei Alkalisulfantimonaten neben Bildung von Thiosulfaten. Beim Schmelzen werden Alkalisulfantimonate nicht zersetzt, andere gehen beim Erhitzen unter Schwefelabgabe in Sulfantimonite über. Siedende Kalilauge zersetzt Sulfantimonate schwerer Metalle, es entstehen Kaliumsulfantimonat und -antimonat, die sich lösen, Metallsulfide bleiben ungelöst.

Das in der Pharmacie wichtigste, aber auch nur zur Gewinnung von Goldschwefel dargestellt werdende Sulfantimonat, ist das Natriumsalz; ein Gemenge von Calciumsulfantimonat mit Kalk und Spiessglanzsafran ist die Kalkspiessglanzleber, Calcaria sulfurato-stibiata, die früher als Medicament angewendet wurde (s. Calciumsalze).

Zu prüfen ist Goldschwefel auf Arsen wie das Trisulfid (S. 638); darin enthaltenes Arsentrisulfid lässt sich ihm durch Ammoniumcarbonat entziehen ($As_2S_3 + (NH_4)_4C_3O_8 = (NH_4)_3AsS_3 + NH_4AsO_2 + 3CO_2$), und aus dem filtrirten Auszug wieder durch Salzsäure fällen; allein da Ammoniumcarbonat auch Spuren von Antimonpentasulfid löst, auch dieses aus dem Auszuge durch Salzsäure fällt, so ist die Prüfung nicht genau.

Die Pharm. germ. hat zur Prüfung auf Arsen vorgeschrieben den Goldschwefel mit gleichviel Natriumhydrocarbonat gemischt mit Wasser anzureiben, darauf zu filtriren und das Filtrat mit Salzsäure zu übersättigen. Bei Anwesenheit von Arsentrisulfid soll sich nur dieses als Natriumsulfarsenit und Natriummetaarsenit lösen, Salzsäure aus der Lösung gelbes Arsentrisulfid fällen. Allein auch diese Methode ist nach Biltz's Untersuchungen nicht genau. Er hat nachgewiesen, dass Natriumcarbonat, aber nicht Natriumhydrocarbonat, das Arsentrisulfid zu lösen vermag:

$$2\,As_2S_3 + 2\,Na_2CO_3 = 3\,NaAsS_2 + NaAsO_2 + 2\,CO_2,$$

dass ferner das im käuflichen Natriumhydrocarbonat enthaltene Natriumcarbonat mit dem stets vorhandenen Antimonoxyd sich zu Antimonoxydnatron verbindet, das dabei frei werdende Kohlendioxydgas den Rest des Natriumcarbonats in Natriumhydrocarbonat verwandelt, und selbst im Falle ausreichender Mengen Natriumcarbonat die momentan entstehende Lösung des Arsentrisulfids durch das entstandene Antimonoxydnatron zersetzt, und $^3/_4$ des gelöst gewesenen Arsens wieder als Arsentrisulfid gefällt werden würden, auch das Filtrat mit Salzsäure allein gar nicht gefällt wird, sondern erst auf Zusatz von Wasserstoffsulfid $^1/_4$ des vorhandenen Arsens als Trisulfid ausscheiden kann. Sicherer ist es daher Antimonpentasulfid wie das Trisulfid durch Schmelzen mit Natriumnitrat auf Arsen zu prüfen.

Auf Schwefel, Kermes, Antimonoxyd: Sie bleiben ungelöst bei $^1/_4$-stündigem Schütteln des Goldschwefels mit 150 Th. Liquor ammonii caustici: Ist der Rückstand Schwefel, so verbrennt er beim Erhitzen an der Luft zu Schwefeldioxyd, ist er Kermes, so erscheint er rothbraun und löst sich in Salzsäure unter Wasserstoffsulfidentwicklung zu Antimontrichlorid, ist er Antimonoxyd (Pharm. germ. gestattet eine geringe Menge desselben), so ist er weiss, in Weinsäurelösung vollständig löslich; Weinsäurelösung entzieht dem Goldschwefel direct das Antimonoxyd, der filtrirte Auszug giebt mit Salzsäure angesäuert mit Wasserstoffsulfid rothgelbes Antimontrisulfid; nur freier Schwefel wird dem Goldschwefel durch kaltes Kohlenstoffsulfid entzogen (S. 652). Auf Blei, Kupfer, Eisen: Ihre Sulfide bleiben beim Lösen des Pentasulfids in Kaliumhydrosulfidlösung ungelöst, übrigens ist auf diese Metalle wie bei Antimontrisulfid angegeben zu prüfen (S. 638); auf Kalk: Goldschwefel wird mit schwach salzsäurehaltigem Wasser geschüttelt, filtrirt, das Filtrat muss das Calcium enthalten und sich in Folge dessen auf Zusatz von Ammoniumacetat und -oxalat durch ausscheidendes Calciumoxalat weiss trüben; auf Natriumsalze: Mit dem Goldschwefel geschütteltes Wasser löst und hinterlässt sie nach dem Filtriren beim Verdampfen im Uhrschälchen als weissen, eine Flamme gelb färbenden Rückstand; auf Säure: Mit dem Goldschwefel geschütteltes Wasser wird sie aufnehmen, der wässrige filtrirte Auszug röthet dann Lackmuspapier, trübt sich beim Vermischen mit Bariumchlorid (Schwefelsäure), oder mit Silbernitrat (Salzsäure); Spuren von Schwefelsäure sind öfter vorhanden, da der Goldschwefel beim Trocknen sich leicht oxydirt.

Zu erkennen ist das Antimon im Goldschwefel in seiner salzsauren Lösung wie das Antimon im Antimontrichlorid (S. 610), seine Menge zu bestimmen, wie S. 600 angegeben.

Bor. Borum.

$\overset{\text{III.}}{B}$. 11.

Dieses Element bietet nur insofern pharmaceutisches Interesse, als eine seiner Verbindungen, die Borsäure und einige ihrer Salze, der Borax und Boraxweinstein, in der Pharm. germ. aufgenommen sind und in der Medicin verwendet werden. Schon im 8. Jahrhundert kommt der Name „Borax“ vor; ob darunter das jetzt so benannte Salz verstanden ist, ist ungewiss, sicher aber ist aus dem heutigen Borax 1702 von Homberg Borsäure abgeschieden. Sie wurde 1808 von Gay-Lussac und Thénard als die Sauerstoffverbindung eines eigenthümlichen Elementes, des Bors, erkannt, dies von ihnen auch in amorphem Zustande aus der Säure durch Reduction mittelst Kaliums, fast gleichzeitig von Davy durch galvanische Zersetzung der Säure erhalten. Wöhler und St. Claire-Deville stellten es 1856 krystallisirt dar.

In der Natur kommt Bor nicht häufig vor, nur in einigen Verbindungen: Borsäure, $(OH)_3B$, ist in den Wasserdämpfen gelöst enthalten, welche den Lagunen des früheren Toscanas entströmen (s. unten), findet sich als Mineral im vulkanischen Boden Toscanas bei Sasso als Sassolin, ebenso im Krater der liparischen Insel Volcano, gelöst auch nach Durrwell im Wasser der Salzseen Algiers, nach Dieulafait spurenweis in allem Meerwasser. Von ihren Salzen kommen mehrere vor: Borax, $Na_2B_4O_7, 10\,H_2O$, wittert an den Ufern einiger Seen in Thibet aus, heisst hier Tinkal; als Auswitterungen an den Borsäurelagunen des früheren Toscanas finden sich Larderellit, $(NH_4)_2B_8O_{13}, 4\,H_2O$, Lagonit, $FeB_6O_{12}, 3\,H_2O$, Borocalcit, $CaB_4O_7, 4\,H_2O$ und $6\,H_2O$; dieser letztere kommt ebenso wie Natroborocalcit, $NaCaB_5O_9, 5\,H_2O$ und $8\,H_2O$ auch in Südamerika in der Gegend von Iquique, dem Fundorte des Chilisalpeters, vor. Boracit, $Mg_7B_{16}O_{30}Cl_2, = 2\,Mg_3B_8O_{15}, MgCl_2$, findet sich bei Lüneburg und Segeberg, und von ihm nur in seinen physikalischen Eigenschaften verschieden der Stassfurtit im Abraumsalz von Stassfurt; Datolith, $HCaBSiO_5$, kommt am Harz, in Norwegen, Nordamerika vor; in geringer Menge ist Borsäure in den Turmalinen, dem Axinit, Danburit, auch in den Aschen einiger Pflanzen gefunden.

Bor ist in zwei allotropischen Modificationen bekannt, amorph und in stumpfen quadratischen Octaëdern krystallisirt; eine früher angenommene dritte Modification, ein graphitartiges Bor, existirt nicht, was dafür gehalten wurde ist eine Legirung von Bor mit Aluminium oder Aluminiumborid, AlB_4.

a) Amorphes Bor, entsteht bei der Reduction von Bortrioxyd mittelst Kaliums oder Natriums in Glühhitze ($4\,B_2O_3 + 3\,K_2 = B_2 + 6\,KBO_2$), des Borchlorids durch Aluminium ($2\,BCl_3 + Al_2 = B_2 + AlCl_6$), des Borfluorids durch Wasserstoff in Glühhitze ($2\,BFl_3 + 3\,H_2 = B_2 + 6\,HFl$), ferner beim Schmelzen von entwässertem Borax mit amorphem Phosphor (Dragendorff), von Kaliumborfluorid mit Magnesium ($4\,KBFl_4 + 3\,Mg_2 = 2\,B_2 + 4\,KFl + 6\,MgFl_2$). Zur Darstellung werden 10 Th. gröblich gepulvertes Bortrioxyd und 6 Th. in Stücken zerschnittenes Natrium in einen stark glühenden eisernen Tiegel geschüttet, darüber 4 bis 5 Th. schwach geglühtes Natriumchlorid gedeckt, der Tiegel bedeckt und geglüht. Hierbei wird das reducirte Bor in einem flüssigen Gemenge von Bortrioxyd, Natriummetaborat und Kochsalz vertheilt abgeschieden. Wenn nach einiger Zeit die Reaction beendet ist, ein dabei auftretender eigenthümlicher Geruch nicht mehr bemerkbar ist, wird der Tiegelinhalt mit einem eisernen Stabe umgerührt und noch glühend flüssig in heisses salzsäurehaltiges Wasser gegossen. Das reducirte Bor bleibt ungelöst; es wird abfiltrirt, erst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser gewaschen und auf einem porösen Stein ausgebreitet bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, da es beim Erwärmen sich leicht unter Sauerstoffaufnahme entzündet (Wöhler und St. Claire-Deville.)

Amorphes Bor ist ein dunkelgrünbraunes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches die Elektricität nicht leitet, erst zwischen den Polen einer 600zelligen Bunsen'schen galvanischen Batterie schmilzt. Wird es auf 300° erhitzt, so verbrennt es bei Luftzutritt mit glänzendem Lichte und röthlicher Flamme zu Bortrioxyd, im Sauerstoffgase mit grünlicher Flamme, dabei wird ein Theil vor Verbrennung durch einen Ueberzug von Trioxyd geschützt; in Glühhitze verbindet es sich mit dem Stickstoff der Luft, des Ammoniaks und des Stickoxyds zu Borstickstoff, mit Sauerstoff des Wasserdampfes zu Trioxyd, in Schwefelgas wird es Borsulfid. Ungeglüht ist es etwas in Wasser löslich; durch Salpetersäure, Königswasser und concentrirte Schwefelsäure wird es oxydirt, beim Zusammenschmelzen mit Salpeter unter heftiger Verpuffung.

b) Krystallisirtes Bor, entsteht bei der Reduction des Bortrioxyds mittelst Aluminiums; es bildet sich Aluminiumoxyd, das mit unzersetztem Bortrioxyd zu Aluminiumborat sich verbindet, Bor scheidet sich aus, wird vom überschüssigen schmelzenden Aluminium aufgenommen und krystallisirt bei langsamem Erkalten desselben. Oder es wird amorphes Bor in einen hessischen Tiegel fest eingedrückt, in dasselbe ein Loch gebohrt, in dieses eine Stange Aluminium gesteckt, dann das Ganze eine zeitlang weissglühend erhalten; dabei wird das Bor vom geschmolzenen Aluminium aufgenommen und nach dem Erkalten in und auf demselben krystallisiren; es bilden sich auch kupferfarbige undurchsichtige, sechsseitige Tafeln von Aluminiumborid (S. 656), die sich aber nachher leicht von den eigentlichen Borkrystallen durch Abschlämmen mit Wasser trennen lassen. Bei diesem Glühen ist, um eine Oxydation des Bors zu verhüten, die Luft dadurch abzuhalten, dass man den Tiegel in einen anderen grösseren stellt und den Zwischenraum mit Kohlenpulver ausfüllt. Dabei nimmt aber das Bor 2 bis 4 Procent Kohlenstoff im diamantartigen Zustande auf, wird um so durchsichtiger, je mehr es davon enthält; es soll nach Hampe auch Aluminium enthalten und constant entsprechend der Formel $B_{48}Al_3C_2$ zusammengesetzt sein. Das in der einen oder andern Weise gebildete Bor enthaltende Aluminium wird mit Natronlauge übergossen, krystallisirtes Bor bleibt ungelöst. Eine geringe Menge Eisen und

Silicium, die es aus dem Tiegel aufgenommen hat, wird ihm durch Salzsäure und ein Gemisch von Salpetersäure und Flusssäure entzogen.

Krystallisirtes oder diamantähnliches Bor erscheint in durchscheinenden bis durchsichtigen, honiggelben bis braunen, monoklinen stumpfen quadratischen Octaëdern, die öfter durch Verwachsung kleinerer entstanden sind, 2·68 spec. Gewicht besitzen, an Glanz und Härte dem Diamant nahe kommen. Es ist schwer zu oxydiren, bleibt beim Glühen an der Luft unverändert, wird aber beim Erhitzen im Sauerstoffgase oberflächlich, bei starkem Glühen mit Kaliumhydrosulfat oder Phosphorsäure ganz oxydirt, in ersterem Falle unter Entwicklung von Schwefeldioxyd, in letzterem von Phosphorwasserstoff. In Chlorgas zum Glühen erhitzt verbrennt es zum Theil unter Feuererscheinung zu Borchlorid, von Salpetersäure und Schwefelsäure wird es nicht verändert, bei langem Sieden mit Königswasser wenig als Chlorid gelöst. Mit Stickstoff der Luft ist es schwerer als amorphes in hoher Temperatur zu verbinden.

Verbindungen. Dass Bor, namentlich amorphes, mit mehreren Elementen sich direct verbinden lässt ist schon oben erwähnt; eine Verbindung desselben mit Wasserstoff ist nicht bekannt, wohl je eine mit Chlor, Brom und Fluor, Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, aber nicht mit Jod.

Borchlorid, BCl_3, ist zuerst von Berzelius durch Erhitzen von Bor in Chlorgas dargestellt, kann so mit schwach erwärmtem amorphen Bor leicht gewonnen werden, welches sich mit Chlor unter Licht- und Wärmeentwicklung vereinigt; es entsteht ferner beim Ueberleiten von Chlor über ein glühendes, inniges Gemenge von Bortrioxyd und Kohle ($B_2O_3 + C_3 + 3Cl_2 = 2BCl_3 + 3CO$) (Dumas), beim Einwirken von Wasserstoffchloridgas auf amorphes Bor unter Feuererscheinung (Wöhler und Deville), bei 3- bis 4tägigem Erhitzen von 1 Th. fein gepulvertem Bortrioxyd mit 2 Th. Phosphorpentachlorid in zugeschmolzenen Röhren auf 150° und Erhitzen des Productes darnach in Destillationsgefässen erst auf 100°, später bis zur Rothglühhitze, wobei das neben Borchlorid entstandene Boroxychlorid, $BOCl$, in zurückbleibendes Trioxyd und überdestillirendes Chlorid zersetzt wird (Gustavson). Letzteres muss in gut gekühlter Vorlage aufgesammelt und zur Entfernung von freiem Chlor noch über Quecksilber rectificirt werden. Farblose, bei

18·23° siedende Flüssigkeit von 1·35 spec. Gewicht bei 17°, die sich mit Wasser unter Wärmeentwicklung in Salzsäure und Borsäure zersetzt, deshalb auch an der Luft raucht, sich mit trocknem Ammoniak zu weissem krystallinischen Borchloridammoniak, $2\,BCl_3, 3\,NH_3$ verbindet.

Borbromid, BBr_3, von Poggiale 1846 beim Ueberleiten von Bromdampf über ein glühendes Gemenge von Bortrioxyd und Kohle erhalten, ist von Wöhler und Deville 1856 durch Erhitzen von amorphem Bor in Bromdampf rein dargestellt. Farblose, bei 90·5° siedende Flüssigkeit von 2·69 spec. Gewicht, die sich mit Wasser in Wasserstoffbromid und Borsäure zersetzt, auch deshalb an der Luft stark raucht; mit Ammoniak geht es eine Verbindung ein, die weiss und pulvrig ist, mit Wasser sich in Ammoniumbromid und Ammoniumborat zersetzt.

Borfluorid, BFl_3, von Gay-Lussac und Thénard 1810 durch Erhitzen eines Gemenges von Bortrioxyd und Calciumfluorid (Flussspath) in einem, an einem Ende zugenieteten Flintenlauf erhalten ($B_2O_3 + 3\,CaFl_2 = 2\,BFl_3 + 3\,CaO$), wird auch gewonnen, wenn man auf dasselbe Gemenge concentrirte Schwefelsäure einwirken lässt ($B_2O_3 + 3\,CaFl_2 + 3\,H_2SO_4 = 2\,BFl_3 + 3\,CaSO_4 + 3\,H_2O$) (J. Davy), oder Kaliumborfluorid und Bortrioxyd zusammen mit Schwefelsäure zersetzt ($6\,KBFl_4 + B_2O_3 + 6\,H_2SO_4 = 8\,BFl_3 + 6\,KHSO_4 + 3\,H_2O$) (Schiff). Farbloses Gas, das über Quecksilber aufgefangen werden muss, höchst erstickend und stechend riecht, 2·371 spec. Gewicht besitzt, nicht brennbar ist, Lackmuspapier röthet, gewissen organischen Stoffen, ähnlich wie Schwefelsäure, unter Verkohlung Wasser entzieht, an feuchter Luft raucht, bei — 110° und starkem Druck sich zu einer farblosen ätherartigen Flüssigkeit verdichtet. Es vereinigt sich mit einem gleichen Volumen trocknen Ammoniakgas zu festem Borfluoridammoniak (BFl_3, NH_3) mit zwei und drei Volumen zu flüssigem Borfluoridammoniak ($BFl_3, 2\,NH_3$) und ($BFl_3, 3\,NH_3$), die beide beim Erhitzen Ammoniak verlieren. Mit Wasser zersetzt es sich in

Wasserstoffborfluorid, $HBFl_4$. Leitet man das Gas in kaltes Wasser, bis dies stark sauer reagirt, so scheidet sich bei niedriger Temperatur $^1/_4$ des Bors als Borsäure ab und Wasserstoffborfluorid ist gelöst:

$$8\,BFl_3 + 6\,H_2O = 6\,HBFl_4 + 2\,(OH)_3B.$$

Berzelius erhielt dieselbe Säure beim Sättigen wässriger

Flusssäure mit Borsäure $[(OH)_3B + 4HFl = \overset{\prime}{H}BFl_4 + 3H_2O]$, beim Verdampfen ihrer wässrigen Lösung zersetzt sie sich in entweichendes Wasserstofffluoridgas und zurückbleibendes Borfluoridhydrat, BFl_3, H_2O, das zwischen 165 bis 200° unter Hinterlassung von etwas Borsäure siedet.

Wasserstoffborfluorid ist eine starke einbasische Säure, welche mit Metalloxyden und Carbonaten Salze bildet, Borfluoride, entsprechend in ihrer Zusammensetzung der Formel $\overset{\prime}{M}BFl_4$. Sie entstehen auch beim Zusammenbringen von Borfluorid mit Metallfluoriden, beim Lösen eines Alkalifluorids mit Borsäure in Flusssäure $(2NaFl + (OH)_3B + 3HFl = NaBFl_4 + NaFl + 3H_2O)$, wobei die Erscheinung eintritt, dass die saure Lösung des Alkalifluorids nach Zusatz von Borsäure alkalisch reagirt (Zeise). Borfluoride sind meistens in Wasser löslich, krystallisiren, verlieren beim Glühen Borfluorid und werden Fluoride $(\overset{\prime}{M}BFl_4 = BFl_3 + \overset{\prime}{M}Fl)$.

Mit Sauerstoff verbindet sich Bor nur in einem Verhältniss, zu einem Oxyd, das mit Wasser eine Oxysäure bildet:

B_2O_3 Bortrioxyd.	$(OH)_3B$ Borsäure.

Bortrioxyd, Borsäureanhydrid, B_2O_3, $= O(BO)_2$, entsteht beim Verbrennen von Bor im Sauerstoff, beim Glühen von Borsäure unter Wasserabgabe $(2(OH)_3B = B_2O_3 + 3H_2O)$; in letzterer Weise dargestellt ist es geschmolzen eine zähe, nach dem Erkalten glasartige, sehr harte, spröde Masse von 1·83 spec. Gewicht bei 4°, die in sehr hoher Temperatur verdampft, in Glühhitze viele Carbonate, Nitrate, selbst Sulfate in Borate verwandelt, viele Metalloxyde oft mit eigenthümlicher, charakteristischer Farbe löst, durch Kalium, Natrium, Aluminium, aber nicht durch Kohle zu reduciren ist, nur bei gleichzeitigem Einwirken von Chlor oder Brom zu Borchlorid resp. Borbromid wird. Es zieht in feuchter Luft Wasser an und wird ebenso wie in wässriger Lösung

Borsäure, Orthoborsäure, $(OH)_3B$, welche in der Pharm. germ. aufgenommen ist als

Acidum boricum, Acidum boracicum. Sie wurde 1702 von Homberg beim Erhitzen von Borax mit Eisenvitriol erhalten, auch durch Schwefelsäure aus Borax dargestellt und Sal sedativum Hombergi, Homberg's Sedativsalz genannt. Gay-Lussac und Thénard erkannten darin 1804 eine Sauerstoffverbindung des Bors, nannten sie Boraxsäure, später Borsäure,

Berzelius hat sie hauptsächlich 1824 untersucht. Wie schon S. 635 erwähnt findet sie sich frei und verbunden in der Natur. 1772 wurde sie vom Hofapotheker **Höfer** in Florenz in dem Wasser der Lagunen des Monte rotondo im früheren Toscana aufgefunden, doch längere Zeit hindurch kaum daraus gewonnen; 1825 wurde dort zwar eine Fabrik zur Borsäuregewinnung errichtet, aber diese war nicht lohnend, weil der Bedarf für Borsäure nicht gross, die Fabrikation wegen theuren Brennmaterials sehr kostspielig war. Einen raschen Aufschwung nahm die Fabrikation aber, als **Larderell** 1828 zur Concentration der Lagunenwässer vulkanische Wärme zu verwenden lehrte, damit die Borsäure weit billiger als bisher dargestellt werden konnte, und gleichzeitig die Verwendung des aus ihr dargestellten Borax in rascher Weise zunahm. Von dort kam und kommt noch jetzt fast ausschliesslich Borsäure in den Handel, ihre Production steigerte sich mehr und mehr, gegenwärtig werden daselbst jährlich etwa 2 Mill. Kg rohe Borsäure gewonnen.

An mehreren Orten in den Maremmen Toscanas, ausser am Monte rotondo bei Lago zolforeo, Sasso, Larderello steigen schon seit vielen Jahren aus Spalten eines aus Sand, Thon und Trümmergesteinen bestehenden Bodens 90 bis 120° heisse Wasserdämpfe empor, welche Borsäure, Wasserstoffsulfidgas, Ammoniumsulfid gelöst enthalten, „Suffionen“ oder „Fumarolen“ genannt werden. Ihr Auftreten erklärte **Dumas** durch die Annahme der Zersetzung von in der Tiefe liegendem Borsulfid durch Wasser, **Warrington**, **Wöhler** und **Deville**, zuletzt **Popp** aus der Zersetzung eines unterirdischen Lagers von Borstickstoff durch Wasserdampf, wofür unter anderem das Vorkommen von kleinen Mengen Borstickstoff in auswitternder Borsäure, und dem Salmiak der Insel Volcano spricht. Auch **Gazzeri's** Ansicht, dass in jenen Gegenden in gewissen Tiefen sich borsäurehaltige Wasserdampfschichten finden ist dadurch bestätigt, dass seit 1854 zur Borsäuregewinnung in die Erde getriebene Bohrlöcher häufig auf Spalten gestossen, und borsäurereiche Suffionen geworden sind.

Borsäurehaltige Wasserdämpfe entströmen wie in Toscana dem Boden Californiens im Districte Nevada, geringe Mengen Borsäure sind in mehreren Mineralwässern, auch im Meerwasser nachgewiesen; es wird aber aus ihnen keine Borsäure gewonnen, ebenso wenig wie aus Borax, der im Wasser einiger Seen Centralasiens, namentlich Thibets, ferner einiger californischer Seen, namentlich im Wasser des Borax-Lake oder Clear-Lake vorkommt, auch am Ufer solcher Seen auswittert, als Tinkal bezeichnet in den Handel gebracht wird; dieser natürliche Borax wird umkrystallisirt als solcher meistens verbraucht.

Zur Gewinnung roher Borsäure werden in Toscana die den natürlichen und künstlich erbohrten Suffionen entströmenden heissen Dämpfe in natürliche oder künstlich aufgemauerte Becken, sog. Lagunen, durch Wasser hindurch geleitet, bis die Temperatur desselben so hoch steigt, dass Borsäurewasserdämpfe unverdichtet hindurch gehen, mit den Wasserdämpfen auch Borsäure in dem Maasse verdampft, als sie zugeführt wird. Das etwa 2 Proc. Borsäure enthaltende Wasser wird dann nach dem Klären in grosse, lange Bleipfannen gebracht, in diesen mittelst darunter geleiteten Dämpfen der Suffionen verdampft, bis es 1·075 spec. Gewicht besitzt, und zur Krystallisation erkalten gelassen. Die nach mehreren Tagen auskrystallisirte rohe Borsäure wird in mit Dämpfen der Suffionen geheizten Räumen getrocknet; sie enthält durchschnittlich 25 Proc. Verunreinigungen, namentlich Ammon-Magnesiumsulfat (11 Proc.), Wasser (6 bis 7 Proc.), Schwefelsäure, Kieselsäure, Calcium-, Natriumsulfat, und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

An der Westküste Südamerikas, in Peru und Chili, kommt unter ähnlichen Verhältnissen wie Natronsalpeter eine grössere Menge Natroborocalcit vor (S. 656). Es ist aus ihm mit Salzsäure Borsäure darzustellen versucht, allein dabei hat sich herausgestellt, dass es vortheilhafter ist, daraus direct Borax darzustellen, als Borsäure, und so wird er jetzt fast nur zur Gewinnung von Borax verwendet.

Reine Borsäure ist durch wiederholtes Umkrystallisiren der rohen Säure aus heissem Wasser zu erhalten; einfacher ist es jedoch, sie aus dem im Handel ziemlich rein vorkommenden Borax (Natriumpyroborat) darzustellen, diesen mit Mineralsäuren in leicht lösliche Natriumsalze und schwerlösliche, beim Erkalten der heissen Lösungen auskrystallisirende Borsäure zu zerlegen. Dazu ist Salzsäure der Schwefelsäure vorzuziehen, da bei Anwendung der letzteren die entstehende Borsäure nur schwer schwefelsäurefrei zu erhalten ist. Die Zersetzung erfolgt nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{Na_2B_4O_7, 10H_2O}_{\substack{382\\(8)}} + \underbrace{2HCl}_{\substack{73\\(1{\cdot}53)\\(4{\cdot}6\ 33\text{proc. S.})}} = \underbrace{4(OH)_3B}_{\substack{248\\(5)}} + 2NaCl + 5H_2O.$$

Es werden 8 Th. gepulverter Borax in 20 Th. siedendem Wasser gelöst, zur Lösung 5 Th. rohe Salzsäure gesetzt und die Mischung zum Erkalten hingestellt. Die darnach in weissen, schuppigen Krystallen ausgeschiedene Säure wird auf einem mit Glasstöpsel nicht ganz verstopften Glastrichter gesammelt, mit kaltem Wasser etwas abgewaschen, dann in der sechsfachen Menge siedendem Wasser wieder gelöst und die filtrirte heisse Lösung abermals zum Erkalten hingestellt. Die nun auskrystallisirte Säure wird auf einem Trichter gesammelt nur mit sehr wenig Wasser abgewaschen und bei einer 60 bis 70° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet. Die Mutterlaugen von der Borsäure geben nach dem Concentriren durch Verdampfen noch etwas Säure; im Ganzen beträgt die Ausbeute nur etwa 3·5 Th. wegen der Löslichkeit der Säure in Wasser, namentlich salzsäurehaltigem Wasser.

Borsäure bildet weisse, durchscheinende, perlmutterglänzende, fettig anzufühlende, sechsseitige, schuppige, geruchlose Krystalle von 1·434 spec. Gewicht, die in 3 Th. siedendem, 25 Th. kaltem Wasser, in 6 Th. Alkohol, auch in flüchtigen Oelen, kaum in Aether löslich sind. Ihre Lösungen schmecken etwas sauer, färben Lackmuspapier wenig weinroth, bräunen aber Curcumapapier wie Alkalilösungen, selbst bei Gegenwart von Salzsäure; namentlich tritt diese Farbe nach dem Trocknen des Papiers hervor und geht mit Alkalihydroxydlösung befeuchtet erst in Blau, dann in schmutziges Grau über. Beim Erhitzen wässriger Borsäurelösung verflüchtigt sich ein Theil der Säure mit den Wasserdämpfen, beim Erhitzen weingeistiger Lösung entsteht etwas Borsäureäthyläther; er veranlasst, dass die Lösung beim Entzünden mit intensiv grüner bis gelbgrüner Flamme verbrennt. In verdünnter Salzsäure löst sich Borsäure scheinbar unverändert, mehr als in Wasser (Ditte).

Borsäure giebt beim Erhitzen auf 100° ein Molekül Wasser ab und wird Metaborsäure; bei längerem Erhitzen auf 140°, oder in trocknem Luftstrome auf 160° verliert sie noch mehr Wasser und wird Pyroborsäure; endlich beim Glühen verliert sie unter Aufschäumen alles Wasser und wird Trioxyd (S. 660):

$$\begin{aligned}(OH)_3B &= H_2O + HBO_2,\\ 4(OH)_3B &= 5H_2O + H_2B_4O_7,\\ 2(OH)_3B &= 3H_2O + B_2O_3.\end{aligned}$$

Metaborsäure, HBO_2, $=$ OH.BO, eine Anhydroborsäure, welche auch als Borylsäure, eine Verbindung der beiden einwerthigen Radikale Boryl und Hydroxyl, anzusehen ist, ist ein weisses Pulver von 1·517 spec. Gewicht bei 12°, das sich beim Erhitzen auf 100° langsam, aber endlich ganz verflüchtigt.

Pyroborsäure, $H_2B_4O_7$, $= (OH)_2B_4O_5$, ist ebenfalls eine Anhydroborsäure, eine weisse, glasige, brüchige Masse (Ebelmen und Bonquet).

Borsäure wird fast nur zur Darstellung von borsauren Salzen, hauptsächlich zur Fabrikation von Borax verwendet; sie dient zur Darstellung von Manganborat, welches als Siccatif für Firniss und Oelfarben dient, wird in der Medicin und Pharmacie wenig gebraucht, neuerdings in Schweden unter dem Namen „Aseptin“ als Conservirungsmittel für Fleisch, Milch, Bier benutzt.

Borsäure geht mit gewissen Säuren als schwache Base Verbindungen ein; löst man sie z. B. in concentrirter oder rauchender Schwefelsäure, so erhält man Verbindungen, welche den Formeln $2\,\begin{matrix}H\\BO\end{matrix}\!\!>\!SO_4,\ SO_3$ (Schultz-Sellack) und $\begin{matrix}BO\\BO\end{matrix}\!\!>\!SO_4$ (Gustavson) entsprechen; dampft man Borsäure mit überschüssiger Phosphorsäure ab und behandelt den trocknen Rückstand mit Wasser, um Phosphorsäure zu lösen, so bleibt eine weisse, erdig aussehende, unschmelzbare Verbindung ungelöst, deren Zusammensetzung die Formel BPO_4 ausdrückt, die in starken Säuren unverändert bleibt, sich aber in Kalilösung löst. Borsäure bildet aber auch mit Basen Salze, Borate. Sie ist zwar nur eine schwache Säure, die bei gewöhnlicher Temperatur kaum andere Säuren aus ihren Verbindungen frei machen kann; aber dennoch vermag sie in Glühhitze, wegen der geringen Flüchtigkeit ihres Anhydrids, flüchtigere Säuren aus ihren Verbindungen auszutreiben, in dieser Weise Borate zu bilden. Alkaliborate entstehen beim Zusammentreffen von Borsäure mit Alkalihydroxydlösung oder siedender Alkalicarbonatlösung, beim Zusammenschmelzen von Alkalicarbonaten mit Borsäuretrioxyd, Borate der alkalischen Erdmetalle bilden sich beim Kochen ihrer Oxyde oder Sulfide mit concentrirter Borsäurelösung, andere Metallborate beim Mischen von Metallsalzlösungen mit Alkaliboratlösung, zuweilen erst in Siedhitze, auch durch Glühen von Metallsulfaten oder -nitraten mit Borsäuretrioxyd.

Die so in verschiedener Weise darzustellenden Borate sind verschieden zusammengesetzt. Salze der dreibasischen Borsäure oder Orthoborsäure, Orthoborate, sind sehr unbeständig, daher kaum bekannt; man kennt nur einige ihrer zusammengesetzten Aether, z. B. Borsäureäthyläther oder Triäthylborat, $(C_2H_5)_3BO_3$, dessen Zusammensetzung für die dreibasische Natur der Säure spricht. Salze der einbasischen Metasäure, Metaborate, sind dagegen sehr beständig, entsprechen der Formel $\overset{\prime}{M}BO_2$, verbinden sich oft noch mit Borsäure zu sauren Salzen, nehmen verschiedene Mengen Krystallwasser auf. Die Salze der zweibasischen Pyroborsäure, Pyroborate, sind ebenfalls beständig, entsprechen der Formel $\overset{\prime}{M}_2B_4O_7$. Ausser diesen Boraten giebt es noch einige in der Natur vorkommende (S. 656) und viele künstlich darzustellende von complicirterer Zusammensetzung, die als Salze verschiedener Borsäuren aufgefasst werden müssen, wie z. B. das von Ditte dargestellte Calciumsalz einer Säure $H_6B_4O_9$. Kein Borat ist absolut unlöslich in Wasser; leicht löslich sind die Alkalisalze, ihre Lösungen reagiren alkalisch; die übrigen Borate sind schwer löslich, viele der letzteren werden unter Borsäureverlust durch Wasser, namentlich heisses Wasser, in basische Borate verwandelt, alle werden durch Mineralsäuren zersetzt.

Zu prüfen ist Borsäure auf ihre Löslichkeit in 26 Th. kaltem und 3 Th. siedendem Wasser, auch in Weingeist (Pharm. germanica), speciell von Verunreinigungen auf Salzsäure und Natriumchlorid: Ihre Anwesenheit veranlasst Trübung der mit Salpetersäure angesäuerten Borsäurelösung durch Silbernitrat; auf Schwefelsäure und Natriumsulfat: Die Lösung darf durch Bariumchlorid nicht unter Abscheidung von Bariumsulfat getrübt werden; auf Eisen: Dieses würde eine rothe Färbung der Borsäurelösung auf Zusatz von Kaliumsulfocyanid veranlassen; auf Blei: Bleihaltige Lösung würde durch Wasserstoffsulfid braun gefärbt werden, oder gar schwarzbraunes Bleisulfid ausscheiden.

Zu erkennen ist Borsäure daran, dass sie am Platindraht in den unteren Rand einer nicht leuchtenden Flamme gehalten diese grün färbt; Borate färben sie ebenso, wenn sie mit etwas concentrirter Schwefelsäure oder Flusssäure befeuchtet, oder mit

Kaliumhydrosulfat gemengt in die Flamme gebracht werden. Eine durch Borsäure grün gefärbte Flamme zeigt in ihrem Spectrum drei helle Linien im Grün, eine im Blau (Simmler). Wird die auf freie Borsäure zu prüfende Substanz zerrieben in einem Porcellanschälchen mit dem 3- bis 4fachen Volumen Weingeist übergossen, dieser entzündet und mit einem Glasstabe langsam durch die Mischung gefahren, so wird die Weingeistflamme hellgrün, oder doch hellgrün umsäumt sein, wenn auch nur Spuren von Borsäure da sind. Auch Borate sind so zu erkennen, nur müssen sie vor dem Uebergiessen mit Weingeist mit etwa dem doppelten Volumen concentrirter Schwefelsäure übergossen werden, damit erst Borsäure aus ihnen frei wird; denn sie ist es, welche mit dem Weingeist Borsäureäther bildet, dieser verbrennt mit grüner Flamme. Bei Gegenwart von Metallchloriden könnte bei Verwendung von Schwefelsäure und Weingeist Aethylchlorid entstehen, dieses die Flamme grün färben; daher muss man bei sehr sorgfältigen Prüfungen auf Borsäure die Mischung mit Schwefelsäure erst etwas erhitzen, damit die Metallchloride zersetzt werden und Salzsäure entweichen kann, darnach erst Weingeist zusetzen und ihn entzünden. Auch Kupfersalze veranlassen eine Grünfärbung der Weingeistflamme; zu weiterem Nachweis von Borsäure würde in solchem Falle die wässrige Lösung der zu prüfenden Substanz mit Salzsäure schwach angesäuert, Curcumapapier hineingetaucht und dieses hinterher bei 100° getrocknet: Bei Gegenwart von Borsäure erscheint es rothbraun gefärbt, darauf in verdünnte Kalilauge getaucht blauschwarz. Aus neutralisirter Lösung der Borsäure, oder aus Lösungen von Alkalicarbonaten fällen: Barium- oder Calciumchlorid weisses Barium- resp. Calciumborat, die in vielem Wasser, noch mehr in Ammoniumsalzen oder Salpetersäure löslich sind; Magnesiumsulfat Nichts, erst beim Sieden alkalihaltiges Magnesiumborat, das sich beim Erkalten der Mischung wieder löst; Mangansulfat weisses Manganborat, das im überschüssigen Reagens wenig, in Ammoniumsalzen leicht löslich ist; Silbernitrat, wenn die Lösung concentrirt ist weisses Silberborat, wenn sie verdünnt ist braungraues Silberoxyd, die beide in Ammoniak oder Salpetersäure löslich sind; Bleinitrat weisses Bleiborat, das im Ueberschuss des Reagens besonders beim Erhitzen, auch in Ammoniumsalzen löslich ist.

Eine quantitative Bestimmung der Borsäure ist wegen der nicht absoluten Unlöslichkeit fast aller ihrer Verbindungen in Wasser oder Salzlösungen schwierig, sie kann nur indirect ausgeführt werden, direct höchstens durch Ueberführung derselben in Kaliumborfluorid. Man setzt zu einer gewogenen Menge Lösung eine gewogene Menge wasserfreies Natriumcarbonat, etwa das doppelte Gewicht der vermutheten Borsäure, verdampft sie in einem vorher gewogenen Tiegel zur Trockne, schmilzt den Rückstand und bestimmt sein Gewicht. In diesem aus Natriumborat und -carbonat bestehenden Rückstande bestimmt man nun die Menge des daraus mit Schwefelsäure zu entwickelnden Kohlendioxyds (s. Kohlendioxydbestimmung), die Menge des darin enthaltenen Natrons ist aus der des angewandten Carbonats zu berechnen ($100\ Na_2CO_3 = 58{\cdot}49\ Na_2O$); zieht man die berechnete Gewichtsmenge Natron und die bestimmte Gewichtsmenge Kohlendioxyd von der Gesammtgewichtsmenge der Schmelze ab, so bleibt die Gewichtsmenge des Bortrioxyds, von der 100 Th. = 125·7 Th. Borsäure, OH.BO entsprechen (Rose).

Um Borsäure als Kaliumborfluorid, $KBFl_4$, bestimmen zu können, darf ihre Lösung nur Alkalien, am besten nur Kaliumhydroxyd oder Kaliumsalze enthalten. Man versetzt sie mit Kalilauge (auf 1 Th. vermuthete Borsäure etwa 1 Th. Kaliumhydroxyd) und überschüssige Flusssäure, verdampft in einer Platinschale im Wasserbade zur Trockne, übergiesst den Rückstand, welcher aus Kaliumborfluorid und Kaliumwasserstofffluorid besteht, mit einer 20procentigen Kaliumacetatlösung, lässt einige Stunden stehen, giesst dann das Ganze auf ein gewogenes Filter, wäscht das Ungelöste erst mit Kaliumacetatlösung, dann mit 87procentigem Weingeist, trocknet ihn bei 100° und bestimmt sein Gewicht. 100 Th. des ungelöst gebliebenen Kaliumborfluorids = 8·72 Th. Bor, = 27·72 Bortrioxyd, = 34·88 Borsäure, OH.BO (Stromeyer). Kaliumacetat löst Kaliumborfluorid nicht, wohl aber Kaliumwasserstofffluorid, ebenso andere Kalium- und Natriumsalze, die also die Borsäurebestimmung nicht beeinträchtigen. Ist die Menge der zu entfernenden Alkalisalze sehr gross, so ist es gut, die erhaltene Salzmasse mit Kaliumacetatlösung zu erwärmen, sie darauf aber vor dem Filtriren erst 12 Stunden kalt stehen zu lassen.

Von feuerbeständigen Basen ist die Borsäure für quantitative Bestimmung als Borfluorid zu trennen. Eine gewogene Menge der feingepulverten Verbindung wird mit Flusssäure in einer

Platinschale digerirt, darauf mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt; nach Verdampfen der überschüssigen Schwefelsäure hinterbleiben alle Basen als Sulfate, aus ihrer Menge ist die der mit ihnen verbunden gewesenen Borsäure zu berechnen.

Mit Schwefel ist nur eine Verbindung des Bors bekannt,

Borsulfid, B_2S_3, das beim Glühen von Bor in Schwefeldampf ohne Feuerscheinung (Berzelius), beim Erhitzen von Bor mit Bleisulfid (Wöhler und Deville), beim Ueberleiten von Kohlenstoffsulfiddampf über ein erhitztes inniges Gemenge von Bortrioxyd und Kohlenpulver unter Kohlenoxydentwicklung entsteht ($2\,B_2O_3 + C_3 + 3\,CS_2 = 2\,B_2S_3 + 6\,CO$) (Fremy). Weisse, glasartige Masse, die nach Fremy zuweilen seidenglänzende Krystallbüschel zeigt, stechend schweflig riecht, die Augen angreift, beim Erhitzen im Wasserstoffstrome schmilzt, im Wasserstoffsulfidstrome sich verflüchtigt, mit Wasser sich in Borsäure und Wasserstoffsulfid zersetzt ($B_2S_3 + 6\,H_2O = 2\,(OH)_3B + 3\,H_2S$). Wird in der Pharmacie nicht verwendet.

Mit Stickstoff ist ebenfalls eine Verbindung des Bors bekannt, Borstickstoff, Bornitrid, BN; er findet sich spurenweis in der Borsäure und dem Salmiak der Insel Volcano, ist 1842 von Balmain durch Erhitzen von Bortrioxyd mit Quecksilbercyanid unter Entwicklung von Kohlenoxyd, -dioxyd und Quecksilberdämpfen erhalten ($B_2O_3 + Hg(CN)_2 = 2\,BN + CO + CO_2 + Hg$), von Wöhler durch Erhitzen eines innigen Gemenges von wasserfreiem Borax und Ammoniumchlorid, und Ausziehen der erhitzten Masse erst mit salzsäurehaltigem, dann mit heissem Wasser und zuletzt mit Flusssäure, wenn auch nicht ganz borsäurefrei dargestellt ($Na_2B_4O_7 + 4\,NH_4Cl = 4\,BN + 2\,NaCl + 2\,HCl + 7\,H_2O$). In Weissglühhitze verbindet sich amorphes Bor direct mit dem Stickstoff des darübergeleiteten Stickoxyds, oder Ammoniaks, oder der atmosphärischen Luft (Wöhler und Deville). Leichtes, weisses, amorph-körniges, talkartig anzufühlendes Pulver, das in eine Flamme gebracht mit glänzendem, grünlich-weissen Licht phosphorescirt. Er bleibt beim Erhitzen an der Luft, im Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlendioxyd, in Jod- und Kohlenstoffsulfiddampf unverändert, verbrennt aber in einer mit Sauerstoff angeblasenen Weingeistflamme mit grünlich-weissem Lichte; giebt bei starkem Glühen in Chlorgas Borchlorid, in Glühhitze mit darüber geleitetem Wasserdampf Borsäure und Ammoniak ($BN + 3\,H_2O = (OH)_3B + NH_3$), ferner beim Zusammenschmelzen mit Kaliumcarbonat neben Kaliumborat auch Kaliumcyanat, bei Ueberschuss von Borstickstoff auch Kaliumcyanid ($BN + K_2CO_3 = KBO_2 + KCNO$). Er löst sich in Flusssäure als Ammoniumborfluorid ($BN + 4\,HFl = NH_4BFl_4$). In der Pharmacie wird Borstickstoff nicht gebraucht.

Kiesel, Silicon. Silicium.

$\overset{''''}{\mathrm{Si}}$. 28.

Dieses vierwerthige Element, welches nächst Sauerstoff den Hauptbestandtheil der Erdrinde ausmacht, darin stets mit Sauerstoff verbunden als Kieselerde vorkommt, ist ebenso wenig als eine seiner Verbindungen in der Pharmacie gebräuchlich, in der Pharm. germ. nicht aufgenommen. Allein das verbreitete Vorkommen der Kieselerde, ihre mannigfache Verwendung in der Technik und Industrie zur Darstellung von Glas, Porcellan, Cement u. a. Stoffen, aus denen die meisten chemischen und pharmaceutischen Apparate und Utensilien gefertigt werden, machen eine kurze Besprechung des Siliciums und seiner wichtigsten Verbindungen auch hier nothwendig.

Die in der Natur vorkommende Sauerstoffverbindung des Siliciums, Siliciumdioxyd oder Kieselerde, erscheint im krystallisirten Zustande als Quarz, im amorphen als Opal, Feuerstein u. s. w., findet sich noch häufiger aber mit Basen zu Salzen verbunden, welche Silicate heissen. Sie finden sich in fast allen geschichteten, vorzüglich aber in fast allen Urgesteinen, sind zum Theil schon in den ältesten Zeiten wegen ihrer Härte von anderen Mineralien unterschieden und zur Glasfabrikation verwendet. Ein gemeinsamer Grundstoff wurde in ihnen im 17. Jahrhundert angenommen, den Becher für eine seiner elementaren Erden, für eine glasartige Erde, terra vitrescibilis, ansah, die mit Säuren nicht aufbrause, im Feuer nicht verändert werde, mit gewissen Körpern zu einem Glase zusammenschmelze, die längere Zeit als Grundstoff aller anderen Erden galt. Bald fand man aber, dass die Kieselerde nicht wie andere Erden Säuren neutralisiren könne; Tachenius wies 1666 auf ihre sauren Eigenschaften, ihre Fähigkeit mit Alkalien sich zu verbinden hin. Lavoisier hielt sie weder für eine Erde, noch für eine Säure, nur für einen zusammengesetzten Körper, dessen Bestandtheile noch einmal erkannt werden würden. Und das geschah bald. Als 1808 durch Zersetzung der meisten Erden ihre Natur als Oxyde gewisser Metalle erkannt war, hielt man auch die Kieselerde für das Oxyd eines Metalls, bevor es noch daraus abgeschieden war. Davy's Versuche, die Kieselerde durch Kalium zu reduciren, misslangen; aber 1810 erhielt Berzelius beim Glühen der Kieselerde mit Kohle und Eisen unreines, 1823 durch Zerlegung von Kaliumsilicofluorid reines Silicium. Schon 1811 erklärten Smithson und fast gleichzeitig Berzelius die Kieselerde für das Oxyd des Siliciums; Letzteres, bis 1858 nur amorph bekannt, stellte Wöhler krystallisirt dar.

Vorzugsweise kommt Silicium im Mineralreich vor und zwar als Kieselerde, Kieselsäureanhydrid, Siliciumdioxyd, SiO_2, frei und in Verbindungen. Frei kennt man Kieselerde in vier verschiedenen Formen:

a) Quarz, im hexagonalen System krystallisirend, von 2·6 spec. Gewicht, ist in reinster Form Bergkrystall, durch Mangan blauviolett gefärbt Amethyst, durch bituminöse Stoffe braun gefärbt Rauchtopas, von verschiedenen Farben Milchquarz, Rosenquarz u. s. w. Lager und Einlagerungen von körnig-krystallinischem, grobsplittrigen Quarz finden sich in den ältesten geschichteten Gesteinen und der Grauwacke (dem Uebergangsgebirge), sie werden Quarzfels, Quarzit genannt. Quarz ist ein Hauptbestandtheil der Urgesteine, der Granite, Gneisse, Syenite; er ist ein wichtiger Bodenbestandtheil, aus ihm besteht in vielen Gegenden der Boden ausschliesslich. Er erscheint als Quarzsand, Sand in losen, wenig zusammenhängenden Anhäufungen von höchstens erbsengrossen Körnchen, die abgerundet, auch eckig, glatt, glänzend erscheinen, die zuweilen durch kalkige, thonige, kieselige, eisenschüssige Beimischungen einen Zusammenhalt gewonnen haben, dann mehr oder weniger festen Sandstein bilden, der in allen geschichteten Gesteinen vorkommt, dessen Farbe von der Natur des Bindemittels abhängig ist.

b) Tridymit, ebenfalls hexagonal krystallisirt, erscheint fast nur in Drillingskrystallen, von denen häufig zwei zu einem Zwilling vereinigt sind, von 2·3 spec. Gewicht, ist im Trachytporphyr von Pachuca in Mexico gefunden, reichlich im Trachyt von Stenzelberg im Siebengebirge enthalten.

c) Asmanit, rhombisch krystallisirt, mit etwas Eisen- und

Magnesiumoxyd verbunden, von 2·24 spec. Gewicht, in den Meteoriten von Breitenbach gefunden.

d) Amorphe Kieselerde, eine durch Zersetzung von Silicaten entstandene eingetrocknete Kieselgallerte (S. 680), heisst als Mineral Opal, erscheint farblos, grüngrau bis braun, verschieden gefärbt, durchscheinend, enthält stets Wasser (bis 13 Proc.), öfter finden sich in ihm Fossilienreste, Conchylien, Fische; er ist in Kalilauge löslich, während die drei Kieselerden a bis c darin unlöslich sind. Aus amorpher Kieselerde bestehen die Absätze vieler Quellwässer, die Kieselsinter, Polirschiefer, Tripel genannt werden, denn die meisten Mineral-, Quell-, selbst Brunnenwässer enthalten etwas Kieselerde gelöst; reich daran sind namentlich heisse Quellen, so das heisse Wasser der isländischen Geiser, aus dem sich beim Erkalten Kieselerde absetzt. Durch Zersetzung eines Trachyts durch heisse Wasserdämpfe scheint die Kieselerde zu entstehen, welche sich in den Solfataren bei Neapel abscheidet, hier „Bianchetto" heisst. Bei der Verwesung gewisser Arten von Infusionsthierchen, namentlich der Diatomeen, sind ihre Panzer zurückgeblieben und verkieselt, als Infusorienerde oder Kieselguhr bilden sie stellenweis grössere Lager, so z. B. ein solches bei Ebstorf in der Nähe von Unterlüss und Oberohe in Hannover, bei Hützel im Amte Soltau in der Lüneburger Haide, welche Kieselguhr für die Dynamitfabrikation liefern.

Zwischen Quarz und Opal stehen die aus einem Gemenge von krystallisirter und amorpher Kieselerde bestehenden Chalcedon und Feuerstein, aus denen amorphe Kieselerde, der opalartige Bestandtheil, sich durch Kalilauge ausziehen lässt; Achate sind gewöhnlich streifenweis wechselnde Gemenge von Chalcedon, Amethyst und anderen Quarzarten.

Mit Basen verbunden erscheint Kieselerde in den fast überall im Boden in einer oder der anderen Form auftretenden Silicaten (S. 682), von denen mehrere Hauptbestandtheile bekannter Gesteine sind, oder selbst in Lagern oder als Einschlüsse vorkommen, auf Gängen, in Spalten, in andere Gesteine eingesprengt vereinzelt auftreten. Zu den ersteren zählen Leucit, $K_2AlSi_4O_{12}$; Orthoklas oder Kalifeldspath, $K_2AlSi_6O_{16}$; Albit oder Natronfeldspath, $Na_2AlSi_6O_{16}$; Anorthit, $CaAlSi_2O_8$; Oligoklas, $m\,Na_2AlSi_6O_{16}$, $n\,CaAlSi_2O_8$ $(m : n = 4 : 1)$, Andesin, $(m : n = 1 : 1)$, Labrador, $(m : n = 1 : 2 - 1)$; Glimmer, $\overset{\prime}{R}_2AlSi_2O_8$ $(\overset{\prime}{R} = H, K, Na, Li)$; Olivin, $n\,Mg_2SiO_4, Fe_2SiO_4$ $(n = 7 - 3)$;

Hornblende, $n\,\overset{\prime}{R}_2SiO_3, m\,\overset{\prime\prime}{R}SiO_3, \overset{\text{VI}}{R}O_3$ ($\overset{\prime}{R} = Na, K; \overset{\prime\prime}{R} = Mg, Ca, Fe, Mn; \overset{\text{VI}}{R} = Al, Fe$; n : m = 1 : 15 — 20); Augit, $n\,\overset{\prime\prime}{R}SiO_3, \overset{\text{VI}}{R}O_3$ ($\overset{\prime\prime}{R} = Ca, Mg, Fe; \overset{\text{VI}}{R} = Al, Fe$; n = 45 — 12); Thon, $H_2AlSi_2O_8, x\,H_2O$; Serpentin, $H_2Mg_3Si_2O_8, x\,H_2O$. Zu den letzteren zählen unter anderen Talk oder Speckstein, $H_2Mg_3Si_4O_{12}$; Beryll, $Be_3AlSi_6O_{18}$; Zirkon, $ZrSiO_4$; Wollastonit, $CaSiO_3$; Strahlstein, $\overset{\prime\prime}{R}SiO_3$ ($\overset{\prime\prime}{R} = Mg, Ca, Fe$); Granat, $\overset{\prime\prime}{R}_3\overset{\text{VI}}{R}Si_3O_{12}$ ($\overset{\prime\prime}{R} = Ca, Mg, Fe, Mn; \overset{\text{VI}}{R} = Al, Fe, Cr$); Topas, $5\,AlSiO_5, AlSiFl_{10}$. Ueber Constitution dieser Silicate s. Kieselsäure.

Kieselerde findet sich nicht nur im Mineralreiche, sondern auch im Pflanzen- und Thierreiche, wenngleich nicht in so grossen Mengen, wie in jenem. Verhältnissmässig reich an Kieselerde sind namentlich Gräser, Binsen, mit Kieselerde überzogen ist Stroh, Bambusrohr, spanisches Rohr, Schachtelhalm, selbst in der reinsten Cellulose sind geringe Mengen Silicate enthalten; sie finden sich spurenweis, auch in grösserer Menge, in Pflanzenaschen, in denen nach Ladenberg wohl ein Theil der Kieselerde durch Verbrennung siliciumorganischer Verbindungen, in denen für Kohlenstoff Silicium eingetreten ist, entstanden ist. Ebenso ist Kieselerde in den Aschen von Thieren enthalten, sie kommt in grösserer Menge in den Badeschwämmen, in den Federn körnerfressender Vögel vor; in den 12·8 Proc. Wasser enthaltenden Excrementen von Fledermäusen fand M'Murtrie 51·7 Proc. Kieselerde.

Wie das Bor kennt man auch das Silicium in zwei allotropischen Modificationen, amorph und krystallisirt.

a) Amorphes Silicium erhält man nach Berzelius beim Erhitzen eines Gemenges von 10 Th. Kaliumsilicofluorid mit 8 bis 9 Th. in Scheiben zerschnittenen Kaliums in einer eisernen Röhre ($2\,K_2SiFl_6 + 4\,K_2 = Si_2 + 12\,KFl$); gleich anfangs tritt eine heftige Reaction ein, nach deren Beendigung lässt man erkalten, entzieht der Masse das Kaliumfluorid erst mit kaltem, dann mit heissem Wasser und trocknet das ungelöst bleibende Silicium. Deville erhielt es beim Ueberleiten von Siliciumchloriddampf über glühendes Natrium ($2\,SiCl_4 + 4\,Na_2 = Si_2 + 8\,NaCl$), Ullik durch elektrolytische Zersetzung des geschmolzenen Kaliumsilicofluorids. Dunkelbraunes Pulver, das beim Glühen unter Luftabschluss dunkler und dichter wird, beim

Erhitzen an der Luft sich entzündet und mit glänzendem Licht zu Kieselerde verbrennt, durch Schwefelsäure und Salpetersäure nicht verändert wird, sich in Flusssäure löst.

b) Krystallisirtes Silicium erhielt Wöhler 1858, als er Aluminium mit 20 bis 40 Th. Kaliumsilicofluorid in einem hessischen Tiegel bis etwa 1000° erhitzte und den entstandenen Regulus, Siliciumkrystalle enthaltendes Aluminium, mit Salzsäure behandelte, welche Aluminium löste, die Siliciumkrystalle unverändert liess ($2\,Al_2 + 3\,K_2SiFl_6 = 3\,Si + 6\,KFl + 2\,AlFl_6$). Es entsteht auch beim Ueberleiten von Siliciumchloriddampf über glühendes Aluminium ($3\,SiCl_4 + 2\,Al_2 = 3\,Si + 2\,AlCl_6$). Bei beiden Darstellungen löst sich das reducirte Silicium in dem überschüssig vorhandenen geschmolzenen Aluminium auf und krystallisirt darin beim Erkalten, ähnlich wie es Bor thut (S. 657). Das Aluminium kann jedoch als Reductionsmittel durch Natrium, als Vehikel für krystallisirendes Silicium durch Zink ersetzt werden. Wird ein Gemenge von 30 Th. Kaliumsilicofluorid, 8 Th. in Scheiben zerschnittenes Natrium und 40 Th. gekörntes Zink in einen glühenden hessischen Tiegel eingetragen und einige Zeit bei einer Temperatur unter dem Siedpunkt des Zinks erhalten, der nach dem Erkalten unter einer Schlacke angesammelte Zinkregulus nach einander mit Salzsäure, siedender Salpetersäure und Flusssäure behandelt, so hinterbleibt krystallisirtes Silicium, das bei Steigerung der Temperatur bis zur Verdampfung des Zinks schmelzen würde.

Krystallisirtes Silicium bildet nach der ersten Methode dargestellt schwarze, sechsseitige, graphitartige Blättchen von 2·49 spec. Gewicht, nach Miller Octaëder, an welchen zwei parallele Flächen vorzugsweise ausgebildet sind, nach der zweiten lange, eisengraue, röthlich glänzende Nadeln, die aus Aggregaten von Octaëdern und Tetraëdern bestehen, nach der dritten Methode dargestellt dunkele, glänzende Octaëder. Nur bei starkem Erhitzen im Sauerstoff oxydirt es sich an seiner Oberfläche etwas, in Kohlendioxyd verbrennt es jedoch bei Rothgluth zu Kieselerde, während Kohlenoxyd entsteht. Es wird von keiner Säure angegriffen, ausser von einem Gemisch von Salpetersäure und Flusssäure, ist auch nur in heisser concentrirter Kalilauge unter Wasserstoffentwicklung löslich ($Si_2 + 4\,KOH + 2\,H_2O = 2\,K_2SiO_3 + 4\,H_2$).

Verbindungen des Siliciums. Mit Wasserstoff verbunden ist Silicium im Siliciumwasserstoff, SiH_4, der in seiner Zusammensetzung dem Methan oder Sumpfgas, CH_4, gleicht; statt des vierwerthigen Kohlenstoffs im Methan ist das vierwerthige Silicium eingetreten, daher heisst die Verbindung auch Silicomethan. Durch directe Vereinigung beider Elemente ist es nicht zu gewinnen, wohl aber entsteht es bei der Einwirkung von Wasserstoffchlorid auf eine Verbindung von Silicium mit Magnesium (Wöhler und Buff). Es werden 40 Th. wasserfreies Magnesiumchlorid mit 35 Th. (oder etwas weniger) Natriumsilicofluorid, 10 Th. Kochsalz und 20 Th. in Scheiben geschnittenes Natrium in einem bedeckten hessischen Tiegel geschmolzen; sobald die Einwirkung des Natriums erfolgt ist, wird die Hitze gemässigt. Das in der Schlacke enthaltene Siliciummagnesium, eine schwarze, mit kleinen metallischen Blättchen erfüllte Masse, wird in eine ganz mit luftfreiem Wasser angefüllte Gasentwicklungsflasche gebracht, von der ein mit Wasser gefülltes Gasleitungsrohr ausgeht und in das Wasser einer pneumatischen Wanne eintaucht; zugleich steckt auf der Gasentwicklungsflasche ein Trichterrohr. Durch dieses wird concentrirte Salzsäure eingegossen, wobei darauf zu achten ist, dass mit der Säure beim Eingiessen nicht Luft in die Flasche gelangt, welche eine Detonation veranlassen könnte:

$\alpha.\quad 2\,MgCl_2 + Na_2SiFl_6 + 4\,Na_2 = SiMg_2 + 4\,NaCl + 6\,NaFl;$
$\beta.\quad SiMg_2 + 4\,HCl = SiH_4 + 2\,MgCl_2.$

Das sich entwickelnde Siliciumwasserstoffgas tritt durch das Wasser der pneumatischen Wanne, kann in einer Glocke über Wasser aufgesammelt werden, ist jedoch nicht frei von Wasserstoff. Es ist farblos, riecht unangenehm, kleine Mengen desselben entzünden sich an der Luft, verbrennen mit glänzender Flamme, die weisse Ringe von Kieselsäure ausstösst; bei grösseren Mengen verbrennt aber an der Luft nur der Wasserstoff und es bleibt amorphes Silicium zurück. Doch nur Wasserstoff enthaltendes Siliciumwasserstoffgas zeigt diese Selbstentzündlichkeit. Reines Gas, wie es durch Zersetzung des Triäthylsilicoformiats, $SiH(O\,C_2H_5)_3$, eines Zersetzungsproductes des Silicochloroforms (s. unten), von Friedel und Ladenburg mit Natrium gewonnen ist ($4\,SiH(O.C_2H_5)_3 = SiH_4 + 3\,Si(O.C_2H_5)_4$), entzündet sich an der Luft nur bei vermindertem Druck, gelindem Erwärmen, oder Verdünnen mit Wasserstoff. Bei — 110° wird Siliciumwasserstoff unter einem Druck von 50 Atmosphären, bei — 5° unter 70, bei + 10° unter 100 Atmosphären Druck flüssig (Ogier). In Glühhitze giebt es amorphes Silicium und Wasserstoff, im Chlorgas entzündet es sich, verbrennt zu Siliciumtetrachlorid und Wasserstoffchlorid; mit Aetzalkali liefert 1 Volumen Gas 4 Volume Wasserstoff ($SiH_4 + H_2O + 2KOH = K_2SiO_3 + 4H_2$).

Mit Chlor, Jod, Brom vereinigt sich Silicium direct, es existiren je zwei Verbindungen desselben mit diesen Elementen:

Siliciumtetrachlorid, $SiCl_4$, von Berzelius 1823 durch Erhitzen von Silicium in trocknem Chlor erhalten, wird auch durch Ueberleiten von Chlor über ein glühendes Gemenge von sehr fein vertheilter Kieselerde und Kohle erhalten ($SiO_2 + C_2 + 2Cl_2 = SiCl_4 + 2CO$); solches Gemenge ist am leichtesten zu erhalten, wenn man fein vertheilte Kieselerde mit Oel zu einem Teig anstösst, aus diesem kleine Kugeln formt und sie in einem bedeckten Tiegel glüht, wobei das Oel zu Kohle verbrennt und diese innig mit Kieselerde gemengt ist. Das sich entwickelnde Gas wird durch gut gekühlte Röhren geleitet, in denen sich flüssiges Chlorid ansammelt. Es wird durch Schütteln mit Quecksilber von Chlor befreit und durch Rectificiren gereinigt. Farblose, stechend und erstickend riechende Flüssigkeit von 1·522 spec. Gew. bei 0°, die bei 59° siedet, an der Luft raucht, von Wasser unter Bildung von gallertartiger Kieselsäure und Wasser zersetzt wird. Leitet man den Dampf dieses Tetrachlorids über geschmolzenes Silicium, so nimmt letzteres Chlor auf, es entsteht nach Troost und Hautefeuille Siliciumtrichlorid, Si_2Cl_6, eine farblose, bei 146° siedende, bei — 4° erstarrende Flüssigkeit von 1·58 spec. Gew. bei 0°, die auch an der Luft raucht, zwischen 300 bis 800° sich in Tetrachlorid und Silicium zerlegt; erhitzt man es aber rasch auf 1000°, so vereinigen sich Silicium und Tetrachlorid wieder zu Trichlorid, das also bei niedriger und sehr hoher Temperatur existirt. Daran reihet sich

Silicochloroform, $SiHCl_3$, das nach Wöhler und Buff beim Ueberleiten von trocknem Wasserstoffchloridgas über nicht ganz rothglühendes amorphes Silicium entsteht; es wird in einer gut abzukühlenden Röhre aufgesammelt, durch fractionirte Destillation vom gleichzeitig entstandenen Tetrachlorid getrennt. Es ist Siliciumwasserstoff, in dem 3 Wasserstoffatome durch 3 Chloratome ersetzt sind, gleicht darin dem Chloroform, $CHCl_3$, d. i. Methan, in dem 3 Wasserstoffatome durch 3 Chloratome ersetzt sind, daher sein Name. Ist eine farblose, stechend riechende, bei 34 bis 37° siedende Flüssigkeit, die an der Luft raucht, sich leicht entzünden lässt, mit grün gesäumter Flamme unter Ausstossung weisser Nebel von Kieselsäure verbrennt. Mit kaltem Wasser giebt es ein weisses, pulvriges, sehr unbeständiges Silicoameisensäureanhydrid oder Leukon, das auch Siliciumoxyd bezeichnet worden ist, der Formel $O<\genfrac{}{}{0pt}{}{SiHO}{SiHO}$ entsprechend zusammengesetzt ist ($2\,SiHCl_3 + 3\,H_2O = (SiHO)_2O + 6\,HCl$) (Friedel und Ladenburg).

Siliciumtetrajodid, SiJ_4, von Friedel beim Ueberleiten von Joddämpfen in einem Strome von Kohlendioxydgas über erhitztes Silicium erhalten. Farblose, krystallinische Masse, die aus Kohlenstoffsulfid in Octaëdern krystallisirt, bei 120·5° schmilzt, gegen 290° siedet, beim Erhitzen an der Luft sich entzündet und mit rother Flamme verbrennt, mit Wasser Kieselsäure und Wasserstoffjodid giebt. Wird es mit fein vertheiltem Silber auf 280° erhitzt, so entsteht neben Silberjodid Siliciumtrijodid, Si_2J_6, das aus Kohlenstoffsulfid in farblosen, an der Luft rauchenden, hexagonalen Tafeln oder Rhomboëdern krystallisirt, mit kaltem Wasser neben Wasserstoffjodid eine Silicoxalsäure, $H_2Si_2O_4$, bildet, die analog der Oxalsäure, $H_2C_2O_4$, zusammengesetzt ist, doch mit Basen keine besondere Salze, sondern unter Wasserstoffentwicklung kieselsaure Salze giebt. Auch Silicojodoform, $SiHJ_3$, ist von Friedel durch Ueberleiten eines Gemisches von Wasserstoff und Wasserstoffjodid über schwach rothglühendes amorphes Silicium als farblose, bei 220° siedende, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 3·36 spec. Gewicht bei 0° erhalten worden.

Siliciumtetrabromid, $SiBr_4$, ist analog wie Tetrachlorid beim Ueberleiten von Bromdampf über ein glühendes Gemisch von Kieselerde und Kohle als farblose, bei 154° siedende Flüssigkeit von 2·81 spec. Gew. erhalten, welche bei 13° krystallinisch wird, an der Luft raucht, mit Wasser Kieselsäure und Wasserstoffbromid giebt. Siliciumtribromid, Si_2Br_6, durch Zersetzung von Siliciumtrijodid bei Anwesenheit von Kohlenstoffsulfid durch Brom erhalten, krystallisirt in grossen, farblosen Tafeln, siedet bei etwa 240°.

Mit Fluor kennt man Silicium nur in einem Verhältniss verbunden als

Siliciumtetrafluorid, Kieselfluorid, $SiFl_4$, ein 1771 von Scheele entdecktes, 1808 von Gay-Lussac und Thénard, 1812 von Davy, später von Berzelius untersuchtes Gas. Es entsteht beim Erhitzen eines Gemisches von Flussspath, Sand oder Glaspulver und concentrirter Schwefelsäure, wobei letztere aus dem Flussspath (Calciumfluorid) unter Bildung von Calciumsulfat Wasserstofffluorid entwickelt, dieses sich mit dem Sand (Kieselsäureanhydrid) in Wasser und Siliciumtetrafluorid zersetzt:

$$2\,CaFl_2 + SiO_2 + 2\,H_2SO_4 = SiFl_4 + 2\,CaSO_4 + 2\,H_2O.$$

Durch überschüssige Schwefelsäure muss das entstehende Wasser zurückgehalten werden, damit es Siliciumfluorid nicht zersetzt. Es ist ein farbloses, stechend und erstickend riechendes, nicht zu entzündendes Gas von 3·57 spec. Gew., das an der Luft raucht, bei 30 Atm. Druck oder — 107° flüssig, bei — 140° fest ist, mit trocknem Ammoniak sich zu weissem, krystallinischen Siliciumfluoridammoniak, $SiFl_4(NH_3)_2$ verbindet, beim Ueberleiten über weissglühendes Silicium etwas Fluor verliert, wahrscheinlich Siliciumtrifluorid wird. Mit Wasser zersetzt es sich, es entstehen sich lösendes Wasserstoffsilicofluorid und ausscheidende gallertartige Kieselsäure:

$$3\,SiFl_4 + 4\,H_2O = 2\,H_2SiFl_6 + (OH)_4Si;$$

die von der entstandenen Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit, eine Lösung von Wasserstoffsilicofluorid oder

Kieselfluorwasserstoffsäure, H_2SiFl_6, ist ein wichtiges Reagens für die Nachweisung von Barium-, Kalium-Verbindungen, wird zu diesem Zweck in folgender Weise dargestellt: Man mischt 1 Th. feingepulverten Flussspath, 1 Th. trocknen Sand und 6 Th. concentrirte Schwefelsäure in einen von dem Gemisch nur etwa zu ¼ gefüllten trocknen Glaskolben zusammen, schliesst ihn mit einem tief in den Hals gehenden Kork, in dem das eine Ende eines zweimal rechtwinklig gebogenen, nicht zu engen und vollkommen trocknen Glasrohres steckt, lässt dessen anderes Ende in Quecksilber tauchen, das sich in geringer Menge am Boden eines hohen Glascylinders befindet. Dann giesst man etwa 4 Th. Wasser in den Cylinder, von dem Nichts in das durch Quecksilber abgesperrte Gasleitungsrohr steigen kann und steigen darf, damit sich das entwickelnde Siliciumfluoridgas nicht im Rohr mit dem Wasser zersetzen, die dabei abscheidende Kieselsäure nicht das Gasleitungsrohr verstopfen kann. Beim Erhitzen des Glaskolbens geht das Siliciumfluoridgas durch Quecksilber in das darüber geschichtete Wasser, jede Gasblase zersetzt es, umkleidet sich mit einer Schicht gallertartiger Kieselsäure, die Menge der letzteren vermehrt sich so, dass man die Mischung öfter mit einem Glasstabe umrühren muss, damit das aufsteigende Gas auch mit Wasser in Berührung kommt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird die dicke Gallerte auf Leinen gegossen, die daraufbleibende Kieselsäure abgepresst und die durchgelaufene Kieselfluorwasserstoffsäure entweder gleich so aufbewahrt, oder wenn sie concentrirter sein soll, bei gelinder Wärme abgedampft.

Die Säure, welche auch durch Auflösen von Kieselsäure in Flusssäure entsteht, ist farblos, wasserhell, reagirt sehr stark sauer, raucht nach dem Verdunsten des Wassers an der Luft, zerlegt sich beim Erhitzen im Platingefässe in Siliciumtetrafluorid und Wasserstofffluorid. Das Wasserstoffsilicofluorid ist eine zweibasische Säure, bildet mit Basen Salze, Silicofluoride oder Kieselfluoride, von denen die meisten in Wasser löslich, die der Alkalimetalle schwer löslich sind, das Bariumsalz fast unlöslich ist; alle werden durch Hitze in Metallfluoride und Siliciumtetrafluorid zersetzt.

Mit Sauerstoff findet sich Silicium nur in einem Verhältniss zu einem Oxyde vereinigt, dessen Oxysäure nicht isolirt ist, da sie wie Kohlensäure, schweflige Säure gleich bei ihrem Entstehen in das Oxyd und Wasser zerfällt:

SiO_2 Siliciumdioxyd.

Siliciumdioxyd (Kieselsäureanhydrid, Kieselerde), SiO_2. Sein Vorkommen in der Natur als Quarz, Tridymit, Asmanit und amorphe Kieselerde ist schon S. 670 angegeben, in reinster Form erscheint es krystallisirt als Bergkrystall. Es entsteht beim Verbrennen von amorphem Silicium in Luft oder Sauerstoff, bleibt beim Glühen gallertartiger Kieselsäure unter Entwicklung von Wasserdämpfen zurück: Wird die beim Einwirken von Siliciumfluorid auf Wasser ausscheidende gallertartige Kieselsäure (S. 677) abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und schliesslich stark erhitzt, so bleibt reine Kieselerde zurück. Sie lässt sich aus natürlich vorkommender Kieselerde rein darstellen, indem man sie erst in ein Silicat überführt, dieses durch Säure zersetzt und die frei werdende Kieselsäure glüht: Wird höchst fein zerriebener Quarz mit dem Vierfachen seines Gewichts wasserfreier Soda geschmolzen, bis sich Kohlendioxydgas nicht mehr entwickelt und die Masse ruhig fliesst, darauf die erkaltete Schmelze mit überschüssiger Salzsäure übergossen, so scheidet sich aus dem entstandenen Natriumsilicat gallertartige Kieselsäure aus. Ohne sie abzufiltriren, wird die ganze Mischung im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit concentrirter Salzsäure befeuchtet, um etwa vorhandenes Eisenoxyd und andere Oxyde als Chloride aufzulösen, dann die ungelöste Kieselsäure sorgfältig mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht:

$\alpha.\quad SiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + CO_2;$

$\beta.\quad Na_2SiO_3 + 2HCl + H_2O = (OH)_4Si + 2NaCl;$

$\gamma.\quad (OH)_4Si = SiO_2 + 2H_2O.$

Das so dargestellte reine Siliciumdioxyd ist ein weisses, leichtes, rauh anzufühlendes Pulver von 2·2 spec. Gewicht; letzteres steigt bei starkem Glühen auf 2·3, weil das Dioxyd in Tridymit (S. 670) übergeht, aus demselben Grunde sinkt das spec. Gewicht des gepulverten Bergkrystalls bei starkem Glühen von 2·6 auf 2·3. Bei starkem Glühen mit Kohlenpulver oder Kalium wird das Dioxyd zu Silicium reducirt, im Knallgasgebläse schmilzt es und erstarrt beim Erkalten zu einem durchsichtigen Glase.

Es ist in Wasser und allen Säuren bis auf Flusssäure unlöslich, in dieser löst es sich aber als Wasserstoffsilicofluorid; es löst sich wie natürlich vorkommende amorphe Kieselerde in Alkalihydroxydlösungen, auch etwas in Ammoniaklösung als Silicat auf, während sich Quarz nur sehr unbedeutend darin löst, ist auch in Alkalicarbonatlösungen löslich, kann deshalb in Quellwasser vorkommen, in dem es Bergmann 1770 erkannte. Wird eine Lösung von Kieselerde in Alkalihydroxydlösung in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzt, so wird das Glas angegriffen, es entsteht unter Hinzutritt von Kieselsäure aus dem Glase ein saures Silicat, aus dem sich beim Erkalten Kieselerde ausscheidet und zwar Quarz, wenn die Erhitzung bei 180° stattgefunden hatte, Tridymit, wenn die Temperatur niedriger gewesen war; wird die Lösung gar nicht erhitzt, so scheidet sich nach einiger Zeit amorphe Kieselerde aus (Maschke).

Natürlich vorkommende Kieselerde findet mannigfache Verwendung, als Schmuckstein (Amethyst, Opal, Jaspis, Carneol), zur Anfertigung feiner Gewichte (Bergkrystall), zu Reibschalen (Achat), zur Fabrikation von Glas, Porcellan (Sand), von Wasserglas, Dynamit (Infusorienerde) u. s. w.

Kieselsäure, Siliciumsäure. Wenn man die sauerstoffreichsten Säuren der nicht metallischen Elemente mit ihren Wasserstoffverbindungen hinsichtlich der Zusammensetzung vergleicht, so zeigt sich, dass eine normale Kieselsäure der Formel $(OH)_4Si$ entsprechend zusammengesetzt sein müsste:

HCl	Wasserstoffchlorid,	$HClO_4 = OH.ClO_3$	Ueberchlorsäure,
H_2S	Wasserstoffsulfid,	$H_2SO_4 = (OH)_2SO_2$	Schwefelsäure,
H_3P	Phosphorwasserstoff,	$H_3PO_4 = (OH)_3PO$	Orthophosphorsäure,
H_4Si	Siliciumwasserstoff,	$H_4SiO_4 = (OH)_4Si$	Orthokieselsäure.

Orthokieselsäure ist es wahrscheinlich, welche bei der Zersetzung des Siliciumfluorids mit Wasser entsteht, sich zum Theil als Gallerte beim Mischen von Alkalisilicatlösungen mit Säuren ausscheidet, zum Theil auch gelöst bleibt. Aber weder die ausgeschiedene, noch die gelöste Kieselsäure kann als Orthokieselsäure erhalten werden. Die bei Zersetzung von Siliciumfluorid ausgeschiedene gallertartige Kieselsäure entspricht nach dem Waschen mit Wasser, Abpressen und Trocknen nach Merz

bei 20 bis 25° der Formel $2SiO_2, H_2O = (OH)_2Si_2O_3$,
„ 60° „ „ $3SiO_2, H_2O = (OH)_2Si_3O_5$,
„ 80 bis 100° „ „ $4SiO_2, H_2O = (OH)_2Si_4O_7$,
„ 250 „ 270° „ „ $8SiO_2, H_2O = (OH)_2Si_8O_{15}$.

Dagegen kann die bei der Zersetzung eines Alkalisilicats mit Salzsäure gelöst bleibende Kieselsäure in dieser Lösung rein gewonnen werden, wenn sie filtrirt in einem Dialysator, ein flaches Glasgefäss mit Boden von Pergamentpapier oder Thierblase, gebracht wird, und dieser mit seinem Boden in eine grössere Menge Wasser eine zeitlang eintaucht. Dabei gehen durch Osmose Alkalichlorid und Salzsäure in das äussere Wasser über, umgekehrt Wassertheilchen aus dem äusseren Gefässe in den Dialysator; in diesem bleibt schliesslich eine klare wässrige Lösung reiner Kieselsäure. Diese Trennung der Kieselsäure von dem Salz und der Salzsäure durch Dialyse, welche von Graham kennen gelehrt worden ist, beruht darauf, dass Pergamentpapier oder Thierblase in Lösung befindliche krystallinische Körper oder Krystalloide durchlässt, während amorphe gallertartige oder Colloide, wie Leim (colla), Gummi, auch Kieselsäure, durch sie nicht hindurchgehen. Eine solche schwach sauer reagirende, aber geschmacklose Kieselsäurelösung lässt sich in einem Glaskolben bei Luftabschluss verdunsten, bis ihr Kieselsäuregehalt etwa 15 Procent Siliciumdioxyd entspricht; wird sie aber an der Luft verdunstet, oder längere Zeit stehen gelassen, wird ihr gar eine Spur Natriumcarbonat zugesetzt, oder wenig Kohlendioxydgas zugeleitet, so gelatinirt sie, und im luftverdünnten Raume ohne Anwendung von Wärme verdampft hinterlässt sie eine durchsichtige, glasartige Masse, die neben Schwefelsäure getrocknet annähernd der Formel $H_2 Si O_3, = Si O_2, H_2 O, = (O H)_2 Si O$ entsprechend zusammengesetzt ist und Metakieselsäure heisst, Orthokieselsäure wird hier nicht erhalten. Von vielen wird die in Wasser wenig oder gar nicht lösliche Metakieselsäure als eine besondere Säure angesehen; beim Erwärmen geht auch sie wie die mit Siliciumfluorid und Wasser erhaltene Kieselsäure unter Austritt von Wasser und Aneinanderlagerung mehrerer Moleküle in Säuren über, welche Anhydro- oder Polykieselsäuren heissen, und nach der allgemeinen Formel $m (O H)_4 Si \div n H_2 O$ zusammengesetzt sind, z. B.:

$$2 (O H)_2 Si O \div H_2 O = (O H)_2 Si_2 O_3,$$
$$3 (O H)_2 Si O \div H_2 O = (O H)_4 Si_3 O_4,$$
$$3 (O H)_2 Si O \div 2 H_2 O = (O H)_2 Si_3 O_5,$$
$$4 (O H)_2 Si O \div 2 H_2 O = (O H)_4 Si_4 O_6,$$
$$4 (O H)_2 Si O \div 3 H_2 O = (O H)_2 Si_4 O_7, \text{ u. s. w.}$$

Viele in der Natur vorkommende amorphe Kieselerden, welche wie Achat, Chalcedon, Opal, Kieselsinter beim Glühen 5 bis 15 Procent Wasser verlieren, scheinen solche Polykieselsäuren zu sein. Neuere Untersuchungen haben jedoch ergeben, dass der Wassergehalt sowohl künstlich dargestellter Kieselsäuren, wie natürlich vorkommender amorpher Kieselerde so sehr verschieden ist, dass man darin das Wasser zum Theil nur als mechanisch dem Siliciumdioxyd anhaftend halten kann, die Existenz dieser Polykieselsäuren zweifelhaft ist. Für die Annahme solcher Polykieselsäuren spricht aber die Zusammensetzung vieler in der Natur vorkommender und künstlich darzustellender kieselsaurer Salze, die nicht nur Salze der hypothetischen Ortho- und Meta-Kieselsäure sind, sondern auch als Salze hypothetischer Di-, Tri-, Poly-Kieselsäuren angesehen werden können (vergl. die Zusammensetzung der S. 671 genannten Mineralien):

Orthokieselsäure, $H_4 Si O_4$: $\overset{''}{Mg}_2 Si O_4$, Olivin,
$\overset{''''}{Zr} Si O_4$, Zirkon,
$H_2 \overset{''}{Mg} (Si O_4)_2$, Serpentin,
$\overset{''}{Ca} \overset{VI}{Al} (Si O_4)_2$, Anorthit,
$Ca_3 Al (Si O_4)_3$, Granat,

Metakieselsäure, H_2SiO_3: $CaSiO_3$, Wollastonit,
$H_2\overset{''}{Mg}_3(SiO_3)_4$, Talk,
$K_2Al(SiO_3)_4$, Leucit,
Polykieselsäuren, $H_2Si_2O_5$,: $NaLiSi_2O_5$, Petalit,
$H_4Si_3O_8$: $K_2Al(Si_3O_8)_2$, Orthoklas,
$Na_2Al(Si_3O_8)_2$, Albit,
$H_6Si_3O_9$: $\overset{''}{Be}_3Al(Si_3O_9)_2$, Beryll.

Silicate bilden sich beim Zusammenschmelzen von Kieselerde mit Metalloxyden und Metallcarbonaten, machen einen Hauptbestandtheil der Schlacken aus, welche bei hüttenmännischer Gewinnung von Eisen, Kupfer und anderen Metallen auftreten, scheiden sich zum Theil als Niederschläge aus beim Mischen einer Alkalisilicatlösung mit Metallsalzlösungen. Nur die Silicate der Alkalimetalle sind in Wasser löslich, wenn sie nicht zu geringe Mengen Alkali enthalten (Wasserglas, Kieselfeuchtigkeit); aus ihren Lösungen scheiden Säuren den grössten Theil der Kieselsäure aus. Von den in Wasser unlöslichen Silicaten werden namentlich die wasserhaltigen, die Zeolithe, durch concentrirte Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzt, Kieselsäure scheidet sich zum grössten Theil aus, Metallchloride oder Sulfate bleiben, wenn überhaupt löslich, gelöst. Andere in Wasser unlösliche Silicate werden durch Säuren nicht zersetzt, müssen zu ihrer Zersetzung erst mit Alkalimetallcarbonaten zusammengeschmolzen werden, und dazu nimmt man gewöhnlich ein Gemenge von 5 Th. wasserfreiem Natriumcarbonat und 7 Th. Kaliumcarbonat, weil es leichter als jedes Salz für sich schmilzt. Es entstehen in Wasser lösliche Alkalisilicate, in Wasser meistens unlösliche Metalloxyde. Wird die Schmelze direct mit Säuren, z. B. mit Salzsäure übergossen, so löst sich meistens das Metalloxyd als Chlorid auf, die Alkalisilicate aber werden zersetzt, und der grösste Theil der Kieselsäure in der gleichfalls Alkalimetallchloride enthaltenden Lösung als gallerartige Masse ausgeschieden (M = zweiwerthiges Metallatom):

$$\begin{array}{rl} 2MSiO_3 + K_2CO_3 + Na_2CO_3 = & K_2SiO_3 + Na_2SiO_3 + 2MO + 2CO_2, \\ \text{Dazu:} & \underline{\qquad\qquad\qquad 8HCl \qquad\qquad\qquad} \\ & 2NaCl + 2KCl + 2MCl_2 + 2(OH)_4Si. \end{array}$$

Diese Art der Zersetzung heisst Aufschliessung eines Silicates.

Zu erkennen ist Kieselerde an ihren Eigenschaften, in der Löthrohrflamme ohne zu schmelzen unverändert zu bleiben, sowohl frei als verbunden beim Zusammenschmelzen mit

Phosphorsalz in der Löthrohrflamme nicht zu schmelzen, sich in der entstehenden Phosphorsalzperle nicht aufzulösen, während die übrigen Bestandtheile eines Silicates sich lösen, vielmehr in der glühenden Phosphorsalzperle halbdurchsichtig, skelettartig herumzuschwimmen, nicht selten noch in der Form der hineingetragenen Silicatstückchen. Beim Zusammenschmelzen der Kieselerde mit Alkalihydroxyden entsteht ein in Wasser lösliches Alkalisilicat ($SiO_2 + 2KOH = K_2SiO_3 + H_2O$), Silicate scheiden dabei gleichzeitig die Basen aus, die sie mit Kieselsäure verbunden enthielten ($MSiO_3 + 2KOH = K_2SiO_3 + H_2O + MO$). Wird ferner Kieselerde mit nicht zu viel Natrium- oder Kaliumcarbonat gemengt vor dem Löthrohr erhitzt, so entsteht unter starker Kohlendioxydentwicklung ein nach dem Erkalten durchsichtiges, glasiges Alkalisilicat; dasselbe geben Silicate unter gleichen Umständen bei grossem Kieselsäuregehalt, denn das entstehende Alkalisilicat vermag eine grössere Menge der Basen aufzulösen, die vorher mit Kieselsäure verbunden waren.

Zur Erkennung der Kieselerde kann ihre Unlöslichkeit in Säuren, ausser in Flusssäure dienen. Sie entwickelt wie die Silicate beim Erwärmen mit concentrirter Flusssäure, oder einem Gemenge von Schwefelsäure und Flusssäure im Platinschälchen farbloses Siliciumtetrafluoridgas, das sich mit Wasser in Kieselfluorwasserstoffsäure und ausscheidende gallertartige Kieselsäure zersetzt (S. 677), also daran erkannt werden kann, dass es einen mit Wasser befeuchteten Glasstab mit einer weissen Schicht Kieselsäure überzieht. Reine Kieselerde löst sich ferner nach Vorkommen und Gewinnung verschieden leicht in siedender concentrirter Kali- oder Natronlauge; beim Erkalten gelatiniren die Lösungen nicht, bilden vielmehr genügend concentrirt eine syrupdicke Masse, welche durch Abdampfen nicht zur Trockne gebracht werden kann. Schwerer und viel langsamer ist sie in siedender concentrirter Alkalicarbonatlösung löslich; auch diese Lösung gelatinirt beim Erkalten nicht, scheidet aber den grössten Theil der Kieselsäure wieder aus.

Von den Silicaten sind die der Alkalimetalle in Wasser löslich, sehr wenige lösen sich in verdünnter Salzsäure, viele werden durch Säuren, namentlich Salzsäure unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzt, andere widerstehen der Einwirkung selbst der stärksten Säuren.

Aus wässrigen Lösungen von Alkalisilicaten lässt sich Kieselsäure, da sie durch Säuren leicht zersetzt werden, selbst abscheiden, oder in andere in Wasser unlösliche Silicate überführen, deren Bildung auf Anwesenheit von Kieselsäure hinweist. Es fällen aus wässriger, alkalisch reagirender Lösung von Wasserglas (kieselsäurehaltiges Kaliumsilicat) Weingeist: Gallertartiges, in Wasser lösliches Kaliumsilicat; Salzsäure oder Salpetersäure, auch Ammoniumchlorid oder Ammoniumcarbonat: Weisse, gallertartige, in Salzsäure lösliche Kieselsäure, wobei leicht die ganze Mischung gallertartig wird ($K_2SiO_3 + 2HCl = (OH)_2SiO + 2KCl$) — ($K_2SiO_3 + 2NH_4Cl = (OH)_2SiO + 2KCl + 2NH_3$); Calcium- oder Bariumchlorid: Weisses Calcium- resp. Bariumsilicat, die in Salzsäure löslich sind ($K_2SiO_3 + BaCl_2 = BaSiO_3 + 2KCl$), aus denen aber Salpetersäure gallertartige Kieselsäure abscheidet ($BaSiO_3 + 2HNO_3 = (OH)_2SiO + Ba(NO_3)_2$); Silbernitrat, Bleiacetat: Gelbes Silbersilicat resp. weisses Bleisilicat, die in Salpetersäure löslich sind.

Um aus durch Säuren zu zersetzenden wasserhaltigen Silicaten (Zeolithen) Kieselsäure abzuscheiden, werden sie sehr fein gepulvert mit concentrirter Salzsäure übergossen in einem Platinschälchen eine zeitlang im Wasserbade erwärmt; es scheidet sich ein grosser Theil der Kieselsäure gallertartig, selten pulvrig aus; die ganze Mischung erstarrt wohl zu einer gallertartigen Masse.

Durch Säuren nicht zu zersetzende Silicate werden zuweilen doch bei feinster Vertheilung und längerer Digestion mit concentrirter Schwefelsäure unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzt, oder wenn man sie fein gepulvert mit 20 Th. Schwefelsäure (4 Säure : 3 Wasser) in zugeschmolzenen Glasröhren auf 200 bis 250° längere Zeit erhitzt, wobei die Glasröhren etwas angegriffen werden. Gewöhnlich werden sie zur Nachweisung der in ihnen enthaltenen Kieselerde in durch Säure zu zersetzende Silicate umgewandelt; das geschieht durch Zusammenschmelzen mit Alkalicarbonaten im wohlbedeckten Platintiegel erst bei mässiger Hitze, schliesslich bei heller Rothglühhitze. Die hierbei entstehenden Alkalisilicate werden durch verdünnte Salzsäure zersetzt, wobei der grösste Theil der Kieselerde als gallertartige Kieselsäure abgeschieden wird und die mit ihr vorher verbunden gewesenen Basen als Chloride gelöst werden (S. 682). Doch bleibt, wie beim Zersetzen von wasserhaltigen Silicaten mit Salzsäure, oft ein bedeutender Theil der Kieselsäure gelöst. Wird zu einem Alkalisilicat viel Salzsäure, hinterher viel Wasser gesetzt, so kann sogar die Kieselsäure ganz gelöst bleiben, die Mischung erstarrt wohl erst nach längerer Zeit gallertartig. Um sämmtliche Kieselsäure zu erhalten, lässt man die merklich saure Lösung, ohne sie vorher zu filtriren, im Wasserbade zur Trockne verdunsten, und erhitzt den Rückstand unter Umrühren und Zerdrücken aller Klümpchen so lange, bis er staubig trocken erscheint, saure Dämpfe nicht mehr von ihm entweichen. Darauf rührt man ihn mit Salzsäure zum Brei an, erwärmt noch ½ Stunde im Wasserbade, giesst dann heisses Wasser hinzu, rührt gut um und bringt nun die ganz unlöslich gewordene Kieselsäure, nachdem sie schon mit heissem Wasser durch Decantiren ausgewaschen ist, auf ein Filter. Hier wäscht man sie mit heissem Wasser vollständig aus, trocknet und glüht sie schliesslich. In der von ihr abgegossenen und abfiltrirten Lösung sind die Basen der aufgeschlossenen Silicate als Chloride enthalten und nachzuweisen.

Soll die Aufschliessung eines Silicats mit Alkalicarbonat gelingen, so muss es höchst fein gepulvert zur Verwendung kommen. Als Alkalicarbonat nimmt man am besten ein Gemenge von Natrium- und Kaliumcarbonat (5 : 7), das leichter als jedes Salz für sich die Zersetzung bewirkt. Statt der Salzsäure wird auch Salpetersäure zur Zersetzung des erhaltenen Alkalisilicats verwendet, wenn die Basen des Silicats mit Salzsäure in Wasser unlösliche Chloride bilden würden.

Sollen in einem durch Säuren nicht direct zu zersetzenden Silicat neben Kieselsäure auch Alkalimetalle nachgewiesen werden, so darf es natürlich nicht mit Alkalicarbonaten aufgeschlossen werden. Man kann statt ihrer Baryt, Barium- oder Calciumcarbonat verwenden, aber sie zersetzen die Silicate meistens erst in sehr hoher Temperatur, wobei ein Verflüchtigen von Alkalisalz möglich ist; dann ist die Aufschliessung auch umständlich. In solchem Fall ist es einfacher, die Silicate durch Flusssäure zu zersetzen, deren Wirkung auf Silicate schon S. 683 angegeben ist. Sehr fein gepulvertes, geschlämmtes Silicat wird zwei- bis dreimal nach einander in einem Platintiegel mit etwas concentrirter Schwefelsäure und mehr concentrirter Flusssäure gemischt, das Gemisch jedesmal mässig erwärmt, schliesslich zur

Trockne verdunstet, wobei die Kieselsäure in Siliciumfluoridgas umgesetzt wird und dieses entweicht, Sulfate der Basen des Silicats aber hinterbleiben. Der Rückstand wird mit etwas concentrirter Salzsäure befeuchtet, erwärmt, dann in Wasser gelöst: Ist die Zersetzung gelungen, so muss sich Alles klar lösen, bleibt ein Rückstand, so muss er nach dem Abwaschen mit Wasser und Trocknen noch einmal mit Flusssäure behandelt werden. In der Gesammtlösung werden die Basen nachgewiesen.

Anstatt der Flusssäure kann zur Zersetzung der Silicate Ammoniumfluorid, NH_4Fl, verwendet werden. Das sehr fein gepulverte Silicat wird mit seiner 4fachen Menge dieses Salzes in einer Platinschale gemischt mit concentrirter Salzsäure durchfeuchtet, im Wasserbade erhitzt, bis Wasserstofffluoridgas und Siliciumfluoridgas nicht mehr entweichen. Dann setzt man noch etwas Schwefelsäure zu, erhitzt weiter, schliesslich stärker, bis der grösste Theil der Schwefelsäure entwichen ist, und sucht in der salzsauren Lösung des Rückstandes die Basen des Silicats auf. Weder bei dieser Zersetzung, noch bei der mit Flusssäure, wird die Kieselsäure selbst im Silicat nachgewiesen, sie wird nur von den Basen getrennt und entfernt.

Zur quantitativen Bestimmung der Kieselsäure wird die direct aus Silicaten, oder aus den beim Aufschliessen derselben erhaltenen Alkalisilicaten durch Säuren abgeschiedene Kieselsäure auf einem Filter gesammelt, nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser, Trocknen und Glühen gewogen. Ihre Menge kann aber erst dann als Siliciumdioxyd auf die angewandte Menge Silicat verrechnet werden, wenn man sich von ihrer Reinheit überzeugt hat. Löst sich ein davon genommener gewogener Theil in einer Platin- oder Silberschale in mässig concentrirter Natriumcarbonatlösung nach etwa einstündigem Erhitzen im Wasserbade, so war die Kieselsäure rein. Bleibt ein Rückstand auch nach nochmaliger gleicher Behandlung mit Natriumcarbonatlösung, so war die Kieselsäure nicht rein; das Ungelöste wird auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht, gewogen, seine Menge von der der angewandten Kieselsäure abgezogen, der Rest als reines Siliciumdioxyd erst auf die Gesammtmenge der unreinen Kieselsäure, dann auf das Silicat verrechnet. Besser ist es jedoch, den Rest von der gewogenen unreinen Kieselsäure noch einmal mit Alkalicarbonat aufzuschliessen, aus dem Alkalisilicat die Kieselsäure von Neuem auszuscheiden, sie auf ihre Löslichkeit in Natriumcarbonatlösung zu prüfen, und wenn sie löslich ist, ihre Menge aufs Ganze zu verrechnen.

Mit Schwefel verbunden kommt Silicium im Siliciumdisulfid, SiS_2, vor, das von Fremy beim Ueberleiten von Kohlenstoffsulfiddampf über ein weissglühendes Gemenge von Kieselerde und Kohle erhalten wurde, seideglänzende, zähe Krystalle bildet, die durch Wasser in Wasserstoffsulfid und Kieselsäure zersetzt werden. Mit Stickstoff vereinigt sich nach Deville und Wöhler krystallisirtes Silicium in sehr hoher Temperatur direct, eine Verbindung beider entsteht auch beim Einwirken von Ammoniak auf Siliciumchlorid, ihre Zusammensetzung ist nicht festgestellt; sie ist ein weisses, amorphes, unschmelzbares Pulver, das in Flusssäure, sonst in keiner Säure löslich ist, sich in feuchter Luft unter Ammoniakbildung zersetzt. Keine dieser Verbindungen bietet pharmaceutisches Interesse.

Kohlenstoff. Carbonum.

$\overset{IIII}{C}$. 12.

Der Kohlenstoff ist ein nie fehlender, wesentlicher Bestandtheil aller organischen Körper. Thier- und Pflanzenstoffe hinterlassen bekanntlich bei starkem Erhitzen unter Luftabschluss Kohle, die bei Luftzutritt weiter erhitzt lebhaft auf Kosten des Sauerstoffs der Luft zu Kohlendioxydgas, der sog. Kohlensäure, verbrennt, jedoch in der Regel nicht ohne mehr oder weniger unverbrennliche unorganische Stoffe, Asche, zu hinterlassen. Kohle galt den Anhängern der Phlogistontheorie wegen ihrer leichten und lebhaften Verbrennlichkeit als der phlogistonreichste Körper; seit Ende des vorigen Jahrhunderts aber wird ihr Kohlenstoff, der Hauptbestandtheil jeder Kohle, als ein Element angesehen auf Grund der von Lavoisier 1775 angestellten Untersuchungen über Kohlensäure, die er durch Erhitzen von Quecksilberoxyd mit Kohle darstellte, und als eine constant zusammengesetzte Verbindung des Sauerstoffs mit Kohlenstoff erkannte.

Kohlenstoff erscheint wie Schwefel und Phosphor in mehreren allotropischen Zuständen, als Diamant, Graphit und Kohle, die bei übereinstimmendem chemischen Verhalten in ihren physikalischen Eigenschaften verschieden sind; der Kohlenstoff ist dimorph, insofern Diamant und Graphit in verschiedenen Krystallformen auftreten, und amorph als gewöhnliche Kohle. Bereits 1773 hatte Lavoisier im Verein mit Macquer u. A. Diamanten in einem abgesperrten Luftraum mittelst eines Brennspiegels verbrannt und als Verbrennungsproduct Kohlensäure erhalten. Es zeigte Scheele 1779, dass Graphit beim Erhitzen mit Salpeter gleichfalls Kohlensäure liefere, Smithson Tennant 1796, dass gleiche Mengen Kohle und Diamant bei ihrer Verbrennung gleichviel Kohlensäure gäben, Mackenzie fand das 1800 auch für eine gleiche Menge Graphit. Und als Davy 1814 feststellte, dass der Diamant beim Verbrennen nur Kohlensäure, nicht auch Wasser liefere, also keinen Wasserstoff enthielt, da wurden Diamant, Graphit und Kohle als drei Modificationen des Elementes Kohlenstoff angesehen.

Kohlenstoff kommt frei und verbunden in der Natur vor. Wenn auch selten, doch fast rein erscheint er als Diamant, in grösserer Menge, aber weniger rein als Graphit, in grösster Menge findet er sich als Hauptbestandtheil der verschiedenen Arten Kohlen, in Steinkohlen und Braunkohlen. Diese sind Reste von Pflanzen, welche durch einen lange dauernden Vermoderungsprocess, eine langsame Verkohlung unter besonderen Verhältnissen, z. B. bei Druck und erhöhter Temperatur, aus einer üppigen Pflanzenwelt gebildet worden und zurückgeblieben sind. Ihr Kohlenstoff war, wie der noch gegenwärtig in den verschiedensten Verbindungen in Pflanzen und Thieren vorkommende Kohlenstoff, ursprünglich bei der Bildung unseres Planeten als Kohlensäure vorhanden. Auf der allmälig aus dem gasigen Zustande in den feurig-flüssigen übergehenden Erde konnte kein organisches Wesen leben, Kohlenstoff nicht existiren, sie würden bei der hohen Temperatur sicher verbrannt sein. Die Erde erkaltete mit der Zeit, ihre Oberfläche wurde fest; so lange sie heiss war konnte es keine Meere geben, das Wasser umgab sie als heisser Dampf, und dieser war unzweifelhaft kohlensäurereich. Als aber bei langsamer Abkühlung der Erde die Bedingungen zur Entwicklung von Pflanzen auf ihr gegeben waren, fanden die ersten Keime derselben schon Kohlensäure und Wasser, die wichtigsten Factoren für ihre Entwicklung, für das Wachsthum der Pflanzen vor; Pflanzen waren es, welche die Kohlensäure der Erdatmosphäre zerlegten, ihren Kohlenstoff aufnahmen, ihren Sauerstoff der Atmosphäre zurückgaben, wie es noch jetzt geschieht. Die grünen Theile der Pflanzen, namentlich ihre Blätter, zersetzen unter dem Einfluss des Sonnenlichts die ihnen in der Atmosphäre gebotene, durch Verbrennung, Verwesung organischer Substanzen, beim Respirationsprocess der Menschen und Thiere immer von Neuem gebildete Kohlensäure. Sie bilden aus ihrem Kohlenstoff Cellulose, Stärkmehl, Zucker, Eiweiss, fette und flüchtige Oele u. a. Stoffe, ihr Sauerstoff aber kehrt wieder in die Atmosphäre zurück, um wiederum zur Verbrennung organischer Stoffe, zum Athmen für Menschen und Thiere, dabei zur Bildung von Kohlensäure verbraucht zu werden. Der Kohlenstoff ist in ewigem Kreislauf begriffen; der Kohlenstoff unserer Steinkohlen- und Braunkohlenlager ist in seinem Kreislauf nur gehemmt worden, insofern er schon vor Jahrtausenden aus der Urkohlensäure in Pflanzen übergegangen und bei deren Untergange zurückgeblieben ist.

Die Kohlensäure, aus der indirect Kohlen und unzählige Kohlenstoffverbindungen gebildet wurden und noch gebildet werden, enthält 27·27 Proc. Kohlenstoff; sie kommt nicht mehr so reichlich, als in der Bildungsperiode unserer Erde, doch immer noch zu durchschnittlich 0·05 Volumprocenten in der Luft vor, ist in den Respirationsgasen der Menschen und Thiere enthalten, in vielen Mineralwässern in grösserer, oft sehr grosser Menge; sie entströmt stellenweis der Erde aus Spalten, kommt gebunden in ihren Salzen, den Carbonaten, vor, von denen namentlich das Calciumcarbonat oft ausgedehnte Lager und mächtige Gebirge bildet. Auch mit Wasserstoff verbunden ist der Kohlenstoff verbreitet; stellenweis entströmt dem Boden Sumpfgas, Steinöl, Petroleum, viele Pflanzen enthalten in allen, oder bestimmten Theilen flüchtige Oele; sie alle sind nur, oder zum Theil Kohlenwasserstoffe der verschiedensten Art.

Diamant. Dieser schon vor unserer Zeitrechnung geschätzte, kostbare Edelstein, welcher früher ausschliesslich in Ostindien, in den Gruben von Purteal und Golconda gefunden, und von dort in den Handel gebracht wurde, ist lange Zeit für Bergkrystall (S. 670) gehalten worden. Als 1694 seine Verbrennlichkeit im Focus eines Brennspiegels durch Versuche festgestellt war, welche Averami und Targioni auf Veranlassung des Grossherzogs Cosmus III. von Toscana anstellten, hielt ihn Bergmann für ein Erdharz; seit 1773 aber galt er für Kohlenstoff, nachdem Lavoisier Kohlensäure als das Product seiner Verbrennung im Sauerstoff nachgewiesen hatte. Ausser in Ostindien, stellenweis auf Sumatra und Borneo, sind Diamanten 1727 in Brasilien, später am Ural, in Neusüdwales, seit 1871 im Capland am Orangeflusse und seinem Quellfluss, dem Vaalfluss, gefunden. In der Regel kommen sie auf secundärer Lagerstätte, im Schwemmlande vor; ihr Muttergestein soll ein zuerst in Brasilien aufgefundener Quarzkalkschiefer, der Itacolumit, sein, der wegen seiner Eigenschaft, in nicht zu dicken Platten eine auffallende Biegsamkeit zu zeigen, auch Gelenkquarz genannt wird.

Die Bildung des Diamants ist nicht sicher bekannt, keine der verschiedenen Ansichten, wonach er in hoher Temperatur aus Kohle, oder bei langsamer Zersetzung von Pflanzenstoffen entstanden sein soll, hat recht begründet werden können, zumal seine künstliche Darstellung bisher nicht gelungen ist.

Der Diamant bildet durchsichtige, farblose, gelbliche bis rothgelbe, selten dunklere und schwarze Krystalle, deren Grundform ein Octaëder ist; Flächen und Kanten sind gewöhnlich gekrümmt, so dass die Krystalle oft kugelig erscheinen. Er hat 3·5 spec. Gewicht, zeichnet sich durch Härte, Glanz, Lichtbrechungsvermögen vor allen anderen Körpern aus, leitet die Elektricität nicht, wird aber beim Reiben elektrisch. Ein Diamant lässt sich schon beim Erhitzen auf Platinblech in der Löthrohrflamme, rascher im Sauerstoffgase oder in einer Knallgasflamme zu Kohlensäure verbrennen, doch hinterlässt er etwas kieselsäure- und eisenoxydhaltige Asche, die aus mikroskopisch kleinen, netzartig verflochtenen Spiessen und Blättchen besteht. Wird er zwischen zwei aus Kohlespitzen bestehenden Polen einer sehr starken galvanischen Batterie lange erhitzt, so wird er in eine aufgeblasene, graphitartige Masse, sog. elektrischen Graphit, verwandelt.

Verwendet wird Diamant als Edelstein zu Schmuck, seiner Härte wegen zum Schneiden von Glas, wozu er seine natürlichen abgerundeten Kanten haben muss, zum Schreiben auf Glas, wozu er in Form von Splittern angewandt wird. Dunkelgefärbte Diamanten, ein schwarzer Staub, der in Diamantengruben Bahias gefunden unter dem Namen „Carbonado“ in den Handel kommt, wahrscheinlich in seiner Bildung gestörter Diamant ist, dient zum Schleifen, Durchbohren von Felsen.

Graphit. Wurde bis 1779 mit dem Molybdänglanz, MoS_2, zusammengestellt und wie dieser molybdaena genannt. Da man einen Bleigehalt in ihm vermuthete, so hiess er Wasserblei, Plumbago, der Name Reissblei ist ihm ebenso wie Graphit von seiner Verwendung zum Schreiben (γράφειν, schreiben) gegeben. Er findet sich in Lagern und Nestern im Gneiss, Urkalkstein, Granit, Thonschiefer, früher namentlich schön in Borrowdale und Keswick in Cumberland, jetzt in grossen Mengen bei Passau, in Böhmen, Mähren, Niederösterreich, Steiermark, in Südsibirien, auf Ceylon, in Grönland, Nordamerika und Californien; er erscheint gewöhnlich in blättrigen, stengligen, derben, stahlgrauen, metallglänzenden Massen, seltener in hexagonalen Tafeln oder Schuppen, fühlt sich fettig an, färbt seiner Weichheit wegen leicht ab, hat 2·1 bis 2·58 spec. Gewicht, leitet die Elektricität sehr gut. Er ist kein reiner Kohlenstoff, enthält davon zwischen 68 bis 94 Procent, lässt beim Verbrennen mehr oder weniger Asche, die aus Kieselsäure, Eisen-, Aluminium-, Calcium- und Magnesiumoxyd besteht; er enthält nach Regnault und Cloëz auch 0·5 bis 1·3 Proc. Wasserstoff.

Für medicinische Verwendung muss natürlicher Graphit gereinigt werden, man wählt dazu Graphit von Ceylon oder Cumberland. Früher extrahirte man ihn im fein gepulverten Zustande nach einander mit siedendem Wasser, verdünnten Säuren, Natronlauge, erreichte damit aber die Entfernung des darin enthaltenen, in Säuren schwer löslichen Eisenoxyds nicht. Jetzt reinigt man ihn besser und erreicht gleichzeitig seine feine Vertheilung nach Winkler durch vorhergehendes Schmelzen mit einem Gemenge von gleichen Theilen Natriumcarbonat und Schwefel bei Rothglühhitze, wobei Silicate aufgeschlossen, Eisenoxyd in Eisensulfür umgewandelt werden. Wenn die Masse im bedeckten Tiegel zusammengesintert ist, unter dem Tiegeldeckel keine Schwefelflammen mehr hervorbrechen, so wird die erkaltete Masse mit Wasser ausgekocht, darauf der ungelöste fein vertheilte Graphit mit verdünnter Salzsäure behandelt, die ihm unter Wasserstoffsulfidentwicklung alles Eisen als Chlorür entzieht. Wird er dann noch mit Natronlauge ausgekocht, um ihm Kieselsäure zu entziehen, so ist er nach dem Abwaschen mit Wasser und Trocknen rein, hinterlässt beim Verbrennen kaum einen Rückstand.

Diamant ist bisher nicht künstlich dargestellt, wohl aber Graphit, er entsteht bei der Fabrikation des Eisens, wie Scheele schon 1778 beobachtet hat. Das in den Hohöfen aus Eisenerzen mittelst Kohlen reducirte, ausschmelzende Roheisen enthält etwas

Kohle mechanisch beigemengt, ist aber ausserdem kein reines Eisen, sondern eine Verbindung desselben mit Kohlenstoff, welche annähernd der Formel CFe_4 entsprechend zusammengesetzt ist. Es löst im geschmolzenen Zustande mehr Kohlenstoff auf, als es beim Erkalten gelöst halten kann, und scheidet diesen etwa 4 Proc. des Eisens betragenden Ueberschuss beim Abkühlen als Graphit aus. Wahrscheinlich ist es, dass dieser Graphit aus Cyanverbindungen entsteht, die beim Hohofenprocess reichlich entstehen, dass das Cyan sich in Stickstoff und Graphit spaltet, von denen ersterer als Ammoniak entweicht, denn aus gewissen Cyanverbindungen hat man Graphit entstehen sehen. Wagner fand ihn in kleinen Blättchen in der braunschwarzen Masse, die bei freiwilliger Zersetzung der Cyanwasserstoffsäure sich abscheidet und bisher Azulmsäure genannt ist; Pauli beobachtete seine Bildung aus den in Sodamutterlaugen enthaltenen Cyanverbindungen, wenn die concentrirten Laugen zur Oxydation von Schwefelverbindungen mit Chilisalpeter bei 126 bis 132° behandelt wurden; beim Verdampfen der Laugen schied der bleibende schmelzende Rückstand bei Rothgluth unter Ammoniakentwicklung auf seiner Oberfläche glänzenden Graphit ab. Mit dem Hohofengraphit identisch fand Berthelot den Graphit eines Meteoriten, der zu Cranbourne bei Melbourne in Australien gefallen war.

Auch aus Kohlenoxyd ist bei Gegenwart von Eisenoxyd Graphit zu erhalten. Lässt man Kohlenoxyd bei 300 bis 400° über ein Eisenerz gehen, so reducirt sich erst auf seiner Oberfläche etwas Eisen, das Erz wird rissig, bläht sich auf und bedeckt sich mit pulverförmigem Graphit, weil das Eisen das Kohlenoxyd reducirt. Bei fortschreitender Reduction wird der graphitartige Absatz geringer, bei Rothgluth hört die Abscheidung ganz auf.

Kohle und Diamant lassen sich in Graphit verwandeln. Er entsteht beim Erhitzen von Zuckerkohle im Flammenbogen einer galvanischen Batterie von 600 Elementen, er scheidet sich als schwarzes Pulver am + Pol der Kohlespitzen ab, zwischen denen ein elektrischer Funke anhaltend überspringt, er bildet sich aus Diamant, der im elektrischen Flammenbogen anhaltend erhitzt wird.

Im chemischen Verhalten zeigt natürlicher und künstlicher Graphit so grosse Unterschiede von reinem Kohlenstoff, dass Brodie geneigt ist, ihn als ein besonderes Element anzusehen;

selbst die verschiedenen Graphite zeigen unter sich abweichendes Verhalten gegen Reagentien. Unverändert bleiben sie alle beim Schmelzen mit Alkalien, bei der Einwirkung von Mineralsäuren, durch Chromsäure, oder eine Mischung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure werden sie zu Kohlendioxyd oxydirt; aber nicht alle Graphite werden beim Schmelzen mit Salpeter verbrannt, gegen oxydirende Substanzen verhalten sie sich ungleich. Wird nach Brodie's Angaben 1 Th. gepulverter natürlicher Graphit in einer Retorte mit 3 Th. gepulvertem Kaliumchlorat innig gemischt, dazu Salpetersäure gesetzt, bis das Ganze flüssig geworden ist, die Mischung 3 bis 4 Tage im Wasserbade auf 60° erhitzt, so geht der Graphit in Graphitsäure über. Wird die Mischung in viel Wasser gegossen, das Ungelöste mit Wasser gewaschen, im Wasserbade getrocknet und noch 4 bis 5 Male in gleicher Weise mit Kaliumchlorat und Salpetersäure behandelt, so ist die Umwandlung vollständig. Die entstandene Graphitsäure entspricht in ihrer Zusammensetzung der Formel $C_{11} H_4 O_5$ (Brodie), oder $C_{11} H_4 O_6$ (Gottschalk), bildet kleine, hellgelbe, durchsichtige, glänzende Krystallblättchen, die in reinem Wasser etwas, in Säuren nicht löslich sind, feuchtes Lackmuspapier röthen; sie wird beim Schütteln mit Ammoniaklösung in eine durchsichtige Gallerte verwandelt, aus der sie durch Säuren wieder gallertartig abgeschieden wird.

Kohle und Diamant geben in gleicher Weise mit Kaliumchlorat und Salpetersäure behandelt keine Graphitsäure, Hohofengraphit und elektrischer Graphit geben sie bei der Behandlung mit 5 Th. Kaliumchlorat und 3 Th. rauchender Salpetersäure, aber die aus ersterem dargestellte erscheint in grüngelben Schuppen, die aus letzterem als kastanienbraunes Pulver. Nach diesem verschiedenen Verhalten gegen oxydirend wirkende Mischungen unterscheidet Berthelot natürlichen, Hohofen- und elektrischen Graphit als besondere Arten.

Einige Graphitpräparate haben früher medicinische Verwendung gefunden:

Aethiops graphiticus, Graphitmohr, ein Gemisch von 2 Th. Graphit und 1 Th. Quecksilber;

Electuarium graphitaé, Graphitlatwerge, ein Gemisch von 1 Th. Graphit und 4 Th. Honig;

Emplastrum graphitae, Graphitpflaster, ein Gemisch von 1 Th. Graphit und 4 Th. Emplastrum saponatum;

Unguentum graphitae, Graphitsalbe, ein Gemisch von 1 Th. Graphit und 4 Th. Schweineschmalz.

Ausgedehnte Anwendung findet Graphit in der Technik zur Anfertigung von Bleistiften, von Schmelztiegeln (Passauer Tiegeln) zum Glätten des Schiesspulvers, zum Anstreichen eiserner Gegenstände, um ihnen einen glänzenden, vor Rost schützenden Ueberzug zu geben; er dient in der Galvanoplastik, um das Material zu den Abformungen für galvanoplastische Nachbildungen zu überziehen und leitend zu machen, er wird als Schmiermittel für Maschinentheile, namentlich für Lederriemen, für sich oder mit Fett gemischt verwendet.

Kohlen und Torf. Wenn Pflanzen bei Luftabschluss im Boden, oder unter Wasser langsam verwesen, vermodern, namentlich bei erhöhter Temperatur unter verstärktem Druck, so erleiden sie eine ähnliche Veränderung wie beim Erhitzen unter Luftabschluss: sie zersetzen sich unter Entwicklung von Wasserdampf, Kohlenwasserstoffen (Sumpfgas), Kohlendioxyd, und die zurückbleibenden Massen enthalten neben unorganischen Bestandtheilen den grössten Theil ihres Kohlenstoffs. Auf diese Weise sind Torf, Braunkohlen und Steinkohlen entstanden, sie sind unzweifelhaft Uebergänge zu einander, Producte eines solchen Umwandlungsprocesses von Pflanzen, es ist die Zersetzung im Torf am wenigsten, in den Steinkohlen am weitesten vorgeschritten. Wohlerhaltene Pflanzentheile finden sich nicht nur im Torf, sondern auch in Braunkohlen, selbst in Steinkohlen, in denen die Pflanzenstructur oft mit blossem Auge, häufiger nach geeigneter Behandlung mit Reagentien mit dem Mikroskop zu erkennen ist; das Experiment lehrt, dass man unter gewissen Verhältnissen aus Holz Körper darstellen kann, welche die Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung der Steinkohlen haben.

Torf ist das jüngste Product der Verwesung verschiedener Pflanzen, Sphagnumarten u. a. Moose, unter dem Einfluss von Wärme und Feuchtigkeit; er entsteht noch fortwährend durch Verwesung solcher Pflanzen, findet sich in ausgedehnten Mooren in England, Irland, im nördlichen und mittleren Frankreich, im südlichen und nordwestlichen Deutschland. Torfmoore finden sich zuweilen an Bergabhängen, sind dann selten tief, meistens aber kommen sie an tiefer liegenden Stellen vor, sind dann bis 15 m mächtig. Zuweilen ist dauernde Verdichtung von Wasser aus der Atmosphäre auf hohen Bergrücken Veranlassung zur Torfbildung, das Hochmoor ruht auf Thon, Lehm, ist vorzüglich aus Sphagnumarten gebildet; öfter aber wird die Torfbildung in tiefer liegenden Gegenden durch von unten aufsickerndes Wasser veranlasst, das Wiesenmoor ruht auf thonhaltigem weichen Kalk, es finden sich mehrere Arten von Hypnum, von Gräsern und Halbgräsern darin, und darauf verkümmerte Fichten in einzelnen Gruppen. Als Ansammlung von Pflanzenresten in verschiedenen Stadien der Verwesung ist der Torf bald faserig, bald erdig, stets schwammig, daher geeignet, viel Wasser aufzusaugen.

Er enthält durchschnittlich:	56	bis	61	Proc.	Kohlenstoff,
	5·3	„	6·8	„	Wasserstoff,
	31	„	32	„	Sauerstoff,
	1	„	1·5	„	Stickstoff,
	2	„	9	„	unorganische Stoffe.

Braunkohlen gehören wie Steinkohlen den geschichteten Formationen der Erde an, über der Kreide liegende Kohlen sind Braunkohlen, die darunter liegenden Steinkohlen. Als unterscheidende Kennzeichen beider können gelten, dass Braunkohlen bei der trocknen Destillation, ähnlich wie Holz, ein Essigsäure enthaltendes, Steinkohlen ein ammoniakhaltiges Destillat geben, dass Braunkohlen in den Gruben vorzüglich Kohlendioxyd, Steinkohlen aber Kohlenwasserstoffe entwickeln. Braunkohlen geben an Kalilauge braunfärbende Stoffe ab, Steinkohlen fast Nichts, erstere werden theilweis von Salpetersäure in braunes Harz verwandelt, letztere bleiben fast unverändert.

Nach ihrem Aussehen unterscheidet man von Braunkohlen Lignite mit brauner Farbe und vollständig erhaltener Holzstructur, Moorkohlen oder erdige Braunkohlen von dunkelbrauner, structurloser und oft erdiger Beschaffenheit (Umbra), Glanz- oder Pechkohlen, schwarz glänzend und den Steinkohlen ähnlich. Braunkohlen bilden meistens nur ein ununterbrochenes Flötz, sind nicht selten mit aufrecht stehenden, meistens wild durch einander liegenden Stämmen mit vollkommner Holzstructur durchsetzt, die vorwiegend früher entwickelten, jetzt nicht mehr vorkommenden Pflanzen, aber auch noch jetzt wachsenden, Nuss, Ahorn, Weide u. a. angehören. Braunkohlen enthalten durchschnittlich:

60	Proc.	Kohlenstoff,
5·5	„	Wasserstoff,
26	„	Sauerstoff,
9	„	unorganische Stoffe.

Steinkohlen finden sich in den unter der Kreide liegenden Schichten der Erdrinde, in der besonders darnach benannten Steinkohlenformation, darüber im Keuper, darunter in der Grauwacke in zusammenhängenden Gebieten abgelagert, und zwar immer abwechselnd mit Schichten von Sand, Thon, Kalk in oft über 100 Wiederholungen. Als die vegetative Thätigkeit auf der allmälig genügend abgekühlten, mit einer festen Rinde umgebenen Erde begann, entwickelten sich zuerst einfache, niedere Pflanzen, kryptogamische Gewächse, die in einer kohlensäure- und wasserreichen Atmosphäre riesig heranwuchsen. Sie wurden bei dem raschen Wachsthum schwammig, bildeten bei dem Mangel an Jahreszeiten keine Jahresringe, wenig Gefässe und Fasern, vorzüglich Zellen. Es entstanden Schachtelhalme, durch Cycadeen und Calamitenstämme, Farren, durch Sigillarien, endlich Lycopodiaceen, durch Lepidodendron (Schuppenbaum) repräsentirt, dazu kamen Palmen, Araucarien; gänzlich ausgeschlossen waren Dicotyledonen. Wohl war die Erdrinde als Boden der Steinkohlenvegetation für ihre Entwicklung günstig, aber unsicher für ihren Bestand. Die Bedingungen des raschen Wachsthums waren auch die für ihre schnelle Verwitterung. Mit der öfter wiederkehrenden Erhebung des Bodens wurden die Verwitterungsproducte der Pflanzen unter Thon, Sand, Kalk begraben, auf diesen entstanden neue Vegetationen, denen es wieder so erging, u. s. f. Die versenkten Pflanzen unterlagen unter dem Druck der darauf lastenden Erdschichten bei der hohen Erdwärme einer tief greifenden Veränderung, wobei ein kleiner Theil ihrer Bestandtheile gasförmig wurde, der grössere, kohlenstoffreichste als Steinkohle zurückblieb. Und die Regionen, wo diese wiederholten Kohlenbildungen vor Jahrtausenden stattfanden, sind die jetzigen Fundstätten der Steinkohlen, die Kohlenbecken, die einzelnen hinter einander versenkten Vegetationen bilden die Kohlenflötze.

In den Flötzen liegen die Steinkohlen als compacte, dunkelbraune bis schwarze Massen von Fett bis Glasglanz, farbenspielend, zuweilen matt, doppelt so dicht als Holz. Es ist ihnen häufig Schwefelkies, FeS_2, beigemengt, der sich an der Luft langsam oxydirt, dabei Wärmeentwicklung veranlasst, die eine Selbstentzündung der Kohle veranlassen kann. Sie enthalten oft Gase eingeschlossen, die bei Anbrüchen mit Heftigkeit ausströmen, bei einer Entzündung die Grubenarbeiter als „schlagende

Wetter“ gefährden. Meistens lassen sich in feinen Schnitten von Steinkohlen mit Hülfe des Mikroskops Pflanzenzellen erkennen.

Man unterscheidet unter den Steinkohlen Backkohlen, die beim Erhitzen aufschwellen, teigig werden, zusammenbacken, im halbgeschmolzenen Zustande Gas entwickeln, das mit glänzendem Licht verbrennt. Im Gegensatz zu ihnen stehen die im Feuer nicht zusammensinternden Sandkohlen, von denen man unterscheidet Faserkohlen, dünne Lagen schwarzer, weicher, abfärbender Kohlen, in denen namentlich Göppert Zellen von Araucaria und Calamiten erkannt hat, Cannelkohle mit glattem muschligen Bruch und mattem Glanz, Anthracit (ἄνδϱάξ, Kohle), eine nie Pflanzenstructur zeigende, schwer verbrennliche, stark farbenglänzende Kohle von Glasglanz mit muschligem Bruch, bei deren Bildung die Verkohlung der Pflanzen gleichsam zum Abschluss gekommen ist. Steinkohlen enthalten durchschnittlich:

	Kohlenstoff:	Wasserstoff:	Sauerstoff:	Stickstoff:	Asche:
Backkohlen	77—87 Proc.	4·6—6·1 Proc.	4·9—13·6 Proc.	1·5—2·3 Proc.	1—4 Proc.
Faserkohlen	71—91 „	3·8—5·3 „	2·1—13·3 „	1·2—2 „	1—8 „
Cannelkohl.	63—84 „	5·5—8·9 „	3·1—10·8 „	1·3—2·1 „	2·4—19 „
Anthracit	87—92·6 „	2·4—3·3 „	1·1—2·9 „	0·8—1·2 „	1·6—10·2 „

Amorphe Kohle. Sie ist ein Zersetzungsproduct organischer Substanzen bei starkem Erhitzen unter Luftabschluss, erscheint, wenn dieselben wie Holz vor der Zersetzung nicht schmelzen, oder wenn sie wie Knochen viele nichtschmelzende unorganische Verbindungen enthalten, von Form und Structur der organischen Substanzen. Wenn diese aber vor ihrer Zersetzung schmelzen, wie Zucker, Fleisch, so sind ihre Kohlen structurlos, bleiben als aufgeblähte, poröse, blasige, glänzende Massen zurück. In sehr fein vertheiltem Zustande erscheint die Kohle als Russ. Aber es hängt nicht allein die äussere Form, sondern auch die Zusammensetzung der Kohle von den zu ihrer Darstellung angewandten organischen Stoffen ab, sie ist nie reiner Kohlenstoff, enthält stets Wasserstoff und Sauerstoff, aus stickstoffhaltigen Stoffen bereitet auch Stickstoff, und ihre Farbe, sowie ihre leichtere oder schwerere Entzündlichkeit hängt von der Temperatur ab, bei welcher sie dargestellt wurde.

Reine amorphe Kohle. Wird aus einem beim Verbrennen keinen Rückstand lassenden Zucker erhalten. Diesen erhitzt man in einem bedeckten Platintiegel erst mässig, dann zum starken Glühen, und glühet darauf die erhaltene Kohle, welche noch nicht wasserstoff- und sauerstofffrei ist, in einem Glasrohr im Chlorgasstrom, wobei ihr Wasserstoff als Wasserstoffchlorid, ihr Sauerstoff als Kohlenoxyd und Kohlendioxyd entweicht. Auch Kohlenwasserstoffe liefern, wenn sie dampfförmig durch glühende Röhren gehen, amorphe Kohle; aber auch sie muss, um rein zu werden, hinterher noch in Glühhitze mit Chlor behandelt werden. Amorpher Kohlenstoff entsteht ferner, wenn Kalium oder Natrium in einem Kohlendioxydgasstrome erhitzt werden, wobei die Metalle sich oxydiren, oder wenn in schmelzendes Natriumcarbonat Phosphor eingetragen wird, ferner bei anhaltendem Hindurchschlagen eines elektrischen Funkenstromes durch Kohlenoxydgas.

In der Pharmacie wird reiner amorpher Kohlenstoff nicht verwendet, dagegen werden verschiedene amorphe Kohlen gebraucht.

Holzkohle. Sie wird im Grossen durch Erhitzen von verschiedenem Holz bei Luftabschluss dargestellt, entweder nach dem uralten Verfahren in sog. Meilern, oder nach dem jüngeren Verfahren in liegenden cylinderförmigen, eisernen Retorten. Bei Luftabschluss erhitzt beginnt Holz schon bei etwa 230° sich zu bräunen, bei 270 bis 350° zersetzt es sich stark, es entweichen Wasser, Essigsäure, Holzgeist, Theer, es hinterbleibt Rothkohle; bei steigender Temperatur entweichen auch Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff, es hinterbleibt Schwarzkohle. Bei der Verkohlung in Meilern gehen alle flüchtigen Zersetzungsproducte verloren, bei der in Retorten werden sie gewonnen, zum Theil verdichten sie sich in abzukühlenden Vorlagen, zum Theil entweichen sie gasförmig, bilden Holzgas.

Bei der Meilerverkohlung stellt man Buchen-, Tannen-, Fichtenholz in langen Scheiten um einen im Freien in den Boden geschlagenen Holzpfahl, den Quandel, in weitem Kreise auf, giebt dem Ganzen durch Auflegen kleinerer Holzstücke die Form eines halbkugeligen Haufens, bedeckt ihn mit Rasen, lässt aber seitwärts an der Sohle einen Canal bis zur Mitte und eine Oeffnung oben in der Decke des nun fertigen Meilers. Dieser wird unten angezündet, die sich entwickelnden Gase und Dämpfe finden ihren Ausweg aus der oberen Oeffnung, die Verkohlung innerhalb des Meilers wird durch passenden Luftzutritt durch in seine

Rasendecke stellenweis gemachte und rechtzeitig wieder geschlossene Oeffnungen geregelt, und der Meiler abgebaut, wenn aus ihm Gase und Dämpfe nicht mehr entweichen, seine Abkühlung erfolgt ist.

Die so gewonnenen Holzkohlen besitzen die Zellenstructur des Holzes, sind sehr porös, tief bläulichschwarz, sie klingen hell beim Anschlagen, zerbrechen durch Druck nicht leicht, wohl durch Schlag, leiten Wärme und Elektricität schlecht, brennen angezündet in kleinen Stücken ohne Flamme; ihre Entzündlichkeit ist nach Violette je nach der Temperatur, in der sie entstanden sind, verschieden; Holzkohlen, welche dargestellt sind

bei 260 bis 280° entzünden sich bei 340 bis 360°
„ 300° „ „ „ 360 bis 380°
„ 290 bis 350° „ „ „ 350 bis 370°
„ 432° „ „ „ 400°
„ 1000 bis 1500° „ „ „ 600 bis 800°
„ 2200° „ „ „ 1250°.

Ihr spec. Gewicht ist durchschnittlich nach Entfernung aller Luft aus den Poren 1·5, das der porösen lufthaltigen Holzkohlen 0·016 bis 0·23; sie enthalten durchschnittlich 87 bis 90 Proc. Kohlenstoff, 2·6 bis 3·5 Proc. Wasserstoff, 6 bis 9 Proc. Sauerstoff und hinterlassen beim Verbrennen durchschnittlich 1 bis 3 Proc. Asche. Werther hat specifische Gewichte und procentische Zusammensetzung verschiedener Holzkohlen bestimmt:

	Spec. Gew.:	Kohlenstoff:	Wasserstoff:	Sauerstoff:	Asche:
Lindenholzkohle . . .	1·46	87·38	2·65	6·47	3·50
Pappelholzkohle . . .	1·45	87·48	2·92	7·54	2·06
Eichenholzkohle . . .	1·53	88·20	2·80	7·40	1·60
Weidenholzkohle . . .	1·55	89·87	2·94	5·53	1·66
Erlenholzkohle . . .	1·49	90·96	2·60	4·82	1·62

Holzkohle absorbirt viele organische Farbstoffe, Riechstoffe, Alkaloide, Bitterstoffe aus ihren Lösungen, Fuselöl aus dem Rohspiritus, sie verdichtet in ihren Poren Gase, Wasserdampf, namentlich im frisch ausgeglühten Zustande; je poröser sie ist, um so mehr Gase kann sie aufnehmen, je leichter die Gase zu condensiren sind, um so mehr absorbirt sie von ihnen, was schliessen lässt, dass solche Gase wenigstens theilweis in der Kohle sich verflüssigen. Dieser Eigenschaften wegen findet Holzkohle Anwendung zur Entfärbung von Lösungen, zur Abscheidung mancher Stoffe aus denselben, zur Entfernung gewisser Gase. Es absorbirte

	Nach Stenhouse 1 g Holzkohle:	Nach Saussure 1 cbcm Holzkohle bei 12⁰ und 724 mm Druck:
Ammoniak	197 cbcm	90 cbcm
Wasserstoffchlorid	90 „	85 „
Schwefeldioxyd	65 „	65 „
Wasserstoffsulfid	60 „	55 „
Kohlendioxyd	28 „	35 „
Sauerstoff	1·6 „	9·25 „

In der Pharm. germ. ist aufgenommen

Carbo pulveratum, Gepulverte Holzkohle. Es werden Kohlen von leichtem Holz entzündet, man lässt sie glühen, bis sie Flamme und Rauch nicht mehr geben, dann werden sie sogleich in verschliessbaren Gefässen ausgelöscht, von Asche befreit noch warm gepulvert. Das Pulver soll gut verschlossen aufbewahrt werden, schwarz, geschmacklos sein, beim Erhitzen ohne Flamme verbrennen. Man empfahl früher Lindenholzkohle zu nehmen; ist die Kohle nur gut ausgeglüht, so kann sie auch von anderm Holz stammen, zumal die Aschenmenge von Lindenholzkohle nach Werther's Angaben grösser als von anderen Kohlen sind. Das Holzkohlenpulver dient hauptsächlich zur Bereitung von Zahnpulver.

Thierkohle. Sie hinterbleibt, wenn thierische Stoffe bei Luftabschluss erhitzt, schliesslich geglüht werden, hat je nach Beschaffenheit des angewandten Materials die Form desselben, oder ist formlos, enthält neben Kohlenstoff oft recht bedeutende Mengen unorganischer Verbindungen, stets Stickstoff, auch Wasserstoff und Sauerstoff. Zu ihrer Gewinnung werden Knochen, Fleisch, Blut verwendet. Ziemlich rein gewinnt man sie aus Blut, wenn man es mit $^1/_4$ seines Gewichts Kaliumcarbonat vermischt eindampft, den Rückstand bei Luftabschluss glüht, ihn darauf nach einander mit Wasser und Salzsäure auskocht, nach sorgfältigem Waschen mit Wasser trocknet und noch einmal durchglüht. Durch den Zusatz von Kaliumcarbonat wird der zurückbleibende Kohlenstoff sehr fein vertheilt, durch die Behandlung mit Salzsäure werden die Blutsalze gelöst und durch Waschen mit Wasser entfernt.

Knochenkohle (Beinschwarz, Spodium, gebranntes Elfenbein), Carbo ossium (Ebur ustum), findet in grosser Menge Verwendung zum Entfärben von Zuckersaft in den Zuckerraffinerien. Knochen bestehen durchschnittlich aus 30 bis 34 Proc.

organischen, gegen 70 Proc. unorganischen Stoffen, erstere sind leimgebende, stickstoffhaltige Substanzen und Fett, letztere überwiegend Calciumsalze, namentlich Calciumphosphat (S. 485). Werden Knochen bei Luftabschluss geglüht, so zersetzt sich die organische Substanz, es entstehen bei ihrem Stickstoffgehalt Ammoniumcarbonat, Cyanverbindungen, Ammoniumsulfid, beim Erhitzen in Retorten destillirt ein braunes, stinkendes Oel (Oleum animale foetidum) über, das mehrere organische Basen enthält, und zurück bleiben Kohlenstoff und unorganische Bestandtheile der Knochen als Knochenkohle.

In den Knochenbrennereien werden die Knochen direct, oder nachdem sie durch Auskochen mit Wasser von Fett befreit sind, entweder in liegenden eisernen cylinderförmigen Retorten, ähnlich denen der Gasfabriken, erhitzt, die bei der Verkohlung entweichenden Producte in Kühlapparaten verdichtet und aufgefangen, oder sie werden in eisernen Töpfen verkohlt und die entweichenden Producte verbrannt. Letztere Methode wird am häufigsten befolgt. Die Töpfe mit den zerschlagenen Knochen werden in den Brennraum eines Ofens in parallelen Reihen paarweis über einander gestellt, so dass der Boden des oberen der Deckel des unteren ist. Nachdem die Fugen zwischen jedem Paar und dem Deckel des oberen Topfes mit Lehm verstrichen sind, werden die Töpfe durch die Flamme eines daneben liegenden Heerdfeuers allmälig angeheizt; es entzünden sich die aus den Topffugen entweichenden Gase und die brennenden Gase bewirken dann das weitere Verkohlen der Knochen. Allmälig wird die Hitze gesteigert, 8 bis 10 Stunden lebhaft unterhalten, dann der Zug gemässigt, nach Abkühlung des Ofens der Inhalt der Töpfe herausgenommen und in besonderen Maschinen gekörnt, wobei feines Pulver abfällt.

Knochenkohle bildet undurchsichtige, schwarze, harte Stücken, oder schwarzes Pulver verschiedener Feinheit, verbrennt an der Luft beim Erhitzen viel schwerer als Holzkohle, hinterlässt weit mehr Asche als diese. Sie übertrifft Holzkohle im Absorptionsvermögen für riechende, färbende, gewisse organische Stoffe, weil ihr grosser Gehalt an Calciumphosphat die sehr feine Vertheilung ihres Kohlenstoffs veranlasst; sie nimmt sogar unorganische Stoffe, namentlich Calcium- und Kaliumsalze auf, daher ihre vortheilhafte Verwendung in der Zuckerraffinerie zum Entfärben und Entkalken des Zuckersaftes. Sie absorbirt auch die bei der

Fäulniss entstehenden unangenehm riechenden flüchtigen Stoffe, die sie nicht nur durch Flächenanziehung aufnimmt, sondern nach Stenhouse bei Luftzutritt auch auf Kosten des in ihren Poren eingeschlossenen Sauerstoffs theilweis oxydiren soll. Knochenkohle enthält durchschnittlich:

9·6	bis	11	Proc.	Kohlenstoff,
78	„	80	„	Calciumphosphat,
8	„	8·6	„	Calciumcarbonat.

Gereinigte Knochenkohle. Wegen ihres grossen Gehalts an Calciumsalzen kann die Knochenkohle des Handels nicht zur Entfärbung von Flüssigkeiten angewendet werden, welche Säuren enthalten, die diese Salze lösen. Um sie hierfür verwenden zu können, wird sie gepulvert mit überschüssiger concentrirter Salzsäure übergossen längere Zeit digerirt, um ihr Calciumphosphat und Calciumcarbonat in lösliches Calciumhydrophosphat und Calciumchlorid zu verwandeln:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4\,HCl = CaH_4(PO_4)_2 + 2\,CaCl_2;$$
$$CaCO_3 + 2\,HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2.$$

Dann wird sie mit Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr durch Silbernitrat getrübt wird. Es darf ihr Salzsäure Nichts entziehen. Sie entfärbt am besten, wenn sie gar nicht wieder getrocknet, sondern in feuchtem Zustande aufbewahrt wird, sie wird darin nur von der oben erwähnten Blutkohle übertroffen. Die Pharm. germ. hat eine Thierkohle aufgenommen:

Carbo animalis; sie soll durch Erhitzen eines mit ungefähr $\frac{1}{3}$ Th. kleinen Knochen gemengten fettfreien Kalbfleisches in einem passenden bedeckten Gefässe dargestellt, nachdem brennbare Dämpfe nicht mehr entweichen, gepulvert und in einem verschlossenen Gefässe aufbewahrt werden. Sie ist ein braunschwarzes, kaum etwas brenzlich riechendes, wenig glänzendes Pulver, eine stickstoffhaltige Kohle, gemengt mit den unorganischen Salzen des Fleisches und der Knochen (Alkali-, Calcium-, Magnesiumphosphat, Alkalisulfat, Kalium- und Natriumchlorid, Calciumcarbonat). Sie soll in Rothgluth ohne Flamme verbrennen, theilweis in Salzsäure löslich sein; aus der filtrirten Lösung fällt Ammoniak weisses Calciumphosphat, resp. Ammonmagnesiumphosphat.

Carbo spongiae, Schwammkohle, wurde früher als Medicament verwendet, durch Erhitzen von Badeschwamm (Achilleum lacinulatum) bei Luftabschluss erhalten. Von Steinen befreite, in Stücke zerschnittene Schwämme wurden in einem bedeckten Tiegel im Kohlenfeuer, besser in einer sich drehenden Blechtrommel, über freiem Feuer nicht zu stark erhitzt, nur geröstet, bis sich keine ammoniakalische, sehr unangenehm riechende, am Feuer sich entzündende Dämpfe mehr entwickelten. Die gewonnene Kohle, deren Menge etwa $^1/_3$ des angewandten Schwammes betrug, enthielt etwa 36 bis 40 Proc. Kohlenstoff, neben Alkali-, Calcium- und Magnesiumsalzen und Kieselsäure auch Jod- und Bromverbindungen, von letzteren um so mehr, je niedriger die Temperatur bei ihrer Darstellung gewesen war. Herberger fand in einer Kohle von

	feinporigem Schwamm:	Pferdeschwamm:
Natriumjodid . . .	0·998 Proc.	1·092 Proc.
Kaliumbromid . . .	0·532 „	0·623 „

Nadler bestimmte in einer Schwammkohle 0·07 Proc., in einer anderen 0·256 Proc. Jod, ihr Gehalt ist also sehr ungleich.

Zu erkennen ist Kohlenstoff, wenn er als Diamant, Graphit oder Kohle auftritt, an deren physikalischen Eigenschaften, dann an dem Kohlendioxydgas, in das er in mannigfachster Weise übergeführt werden kann, das in geringster Menge sogleich an einer weissen Trübung zu erkennen ist, welche es beim Zusammentreffen mit Kalkwasser in diesem in Folge der Bildung von Calciumcarbonat verursacht. Kohlenstoff giebt Kohlendioxyd beim Erhitzen unter genügendem Luft- oder Sauerstoffzutritt, doch verbrennt er in verschiedenen Zuständen bei verschieden hoher Temperatur und nicht gleich schnell: Diamant hört in der Luft auf sich zu oxydiren, sobald die Erhitzung unterbrochen wird, er brennt nach dem Erhitzen nur in Sauerstoffgas fort; Graphit verbrennt sehr langsam, Holzkohle schneller; je dichter die Kohlen sind, je höher muss zu ihrer Verbrennung die Temperatur sein. Ebenso geht der Kohlenstoff organischer Körper bei ihrer Verbrennung unter genügendem Sauerstoffzutritt in Kohlendioxyd über. Fehlt es bei ihrem Erhitzen an Sauerstoff, so bleibt ein schwarzer Rückstand, der auf Kohle hinweist. Doch gilt das Ausbleiben eines solchen nicht als Beweis für die Abwesenheit von Kohlenstoff, da viele organische Körper beim Erhitzen sich gleich in flüchtige Kohlenstoffverbindungen ohne Abscheidung von Kohle zersetzen, andere unzersetzt sich verflüchtigen.

Kohlendioxyd tritt auch auf, wenn Kohlenstoff oder seine

Verbindungen, also wenn organische Körper mit Metalloxyden und Salzen bis zum Glühen erhitzt werden, welche in Glühhitze Sauerstoff an den Kohlenstoff abgegeben, wie Kupferoxyd, Kaliumdichromat, Bleichromat; auf einer solchen Bildung von Kohlendioxyd beruht die Bestimmung des Kohlenstoffs bei der

Elementaranalyse organischer Körper. Durch die Elementaranalyse soll nicht nur die elementare Zusammensetzung eines organischen Körpers ermittelt, nicht nur die Menge seines Kohlenstoffs, sondern auch die seiner übrigen Elemente bestimmt werden. Sie muss nach Art seiner elementaren Bestandtheile verschieden ausgeführt werden.

1) Die Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs besteht stets in einem Erhitzen, einer Verbrennung des organischen Körpers in einem geschlossenen Raum, zusammen mit einer sauerstoffhaltigen Substanz, welche in Glühhitze ihren Sauerstoff an den Kohlenstoff und Wasserstoff des organischen Körpers abgiebt; sie besteht ferner in einer gesonderten Ansammlung der entstehenden Verbrennungsproducte, des Kohlendioxyds und Wassers, und einer Gewichtsbestimmung derselben, wonach die Menge des verbrannten Kohlenstoffs und Wasserstoffs zu berechnen ist. Ist nach solcher Rechnung die Menge dieser Elemente gleich der Menge des verbrannten Körpers, so besteht er nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff. Ist eine Gewichtsdifferenz vorhanden, so drückt sie die Menge seines Sauerstoffs aus, wenn er nicht gleichzeitig auch Stickstoff, Schwefel, Chlor, Jod, Brom, Metalle enthält. Ist letzteres der Fall, so werden diese Elemente in ihm für sich bestimmt, ihre Mengen mit denen des gefundenen Kohlenstoffs und Wasserstoffs zusammen gerechnet, und die Gesammtmenge von der angewandten Menge des verbrannten Körpers abgezogen, um die Menge des in ihm gleichzeitig vorkommenden Sauerstoffs zu ermitteln. Ist keine Differenz, so ist der organische Körper sauerstofffrei.

Zur Verbrennung organischer Körper dienen folgende Apparate und Utensilien:

a) Ein Verbrennungsrohr von schwer schmelzbarem böhmischen Glase, Fig. 134, welches bei 12 bis 14 mm Durchmesser und 2 mm Wandstärke etwa 9 dm lang ist. Es wird mit Hülfe eines an einem Bindfaden befestigten, mehrere Male hindurch zu ziehenden Papiers inwendig sorgfältig gereinigt; dann wird das eine Ende desselben *a* in einer Gasflamme vor dem

Gebläse rund geschmolzen, das andere aber etwas, und namentlich bei *c* stark verjüngt in Bajonettform ausgezogen. Seine Länge beträgt etwa von *a* bis *b* 72 cm, von *b* bis *c* 10 cm, von *c* bis *d* 5 cm. Mit Hülfe eines Glasstabes wird ein vorher ausgeglühter Asbestpfropf nicht zu fest in das Rohr nach *b* gebracht, sein Ende *a* mit einem Calciumchloridrohr, Fig. 135, verschlossen, das an beiden Enden *bg* offen, mit dem Ende *b* in einem im Verbrennungsrohr steckenden Kork steckt, inwendig zwischen zwei Baumwollenpfropfen *af* staubfreies, poröses Calciumchlorid enthält, wie es beim Verdampfen einer schwach angesäuerten Calciumchloridlösung unter mässigem Umrühren zur Trockne, und Erhitzen des Rückstandes bis etwa 200° erhalten wird. Nunmehr wird über das Verbrennungsrohr bei *d* das eine Ende eines Kautschukschlauchs gezogen, das andere mit einem offenen Glasröhrchen verbunden, dieses in den Mund genommen, und langsam Luft durch Calciumchlorid- und Verbrennungsrohr gesogen, während letzteres fortwährend von *a* bis *c* in einer Gasflamme hin und her gezogen wird. Ist das Rohr ziemlich heiss geworden, also mit vollkommen trockner Luft erfüllt, so wird es sogleich bei *c* zu einer dünnen Spitze ausgezogen und abgeschmolzen, das Verbrennungsrohr ist zum Gebrauch fertig.

Fig. 134.

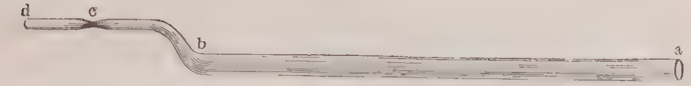
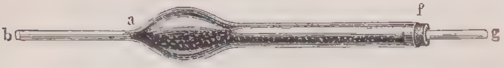


Fig. 135.



b) Ein Verbrennungsofen. Früher erhitzte man das Verbrennungsrohr nach seiner Füllung mit glühenden Holzkohlen in einem von Liebig construirten Ofen von Eisenblech, Fig. 136; jetzt werden allgemein Gasverbrennungsöfen verwendet, deren Construction A. W. Hofmann*), Glaser**) und Erlenmeyer***) angegeben haben. Einen nach Erlenmeyer's Angaben von Desaga in Heidelberg gebaueten Verbrennungsofen zeigt Fig. 137; die Einrichtung seines Gestells ist von von Babo und Erlenmeyer. 24 Bunsen'sche Gasbrenner, von denen jeder oben in einem Schlitz endigt und unten mit einem besonderen Hahn und einem Ring zum Reguliren des Luftzutritts versehen ist, stehen auf einer 75 bis 90 cm langen eisernen Röhre, in welche Leuchtgas einströmt. Letztere ist senkrecht verstellbar, so dass die Brennerflammen beliebig nahe und fern dem im Ofen in einer mit etwas Magnesia bestreueten Eisenrinne liegenden Verbrennungsrohr gebracht werden können. Die Hitze der Flammen wird durch feuerfeste Thonstücke zusammengehalten, welche auf beiden Seiten des Verbrennungsrohrs aufgestellt sind, einen Dom bilden, oben mit kleinen Bügeln zum Anfassen mit Zangen versehen sind. Die Flammen sind dadurch gezwungen, das Verbrennungsrohr auch von oben her zu bestreichen, ehe sie aus den oben im Ofen befindlichen Schlitz austreten. Auch die Rinnen, in welchen die Thonstücke aufsitzen, sind senkrecht verstellbar, so dass ihre Stellung der Lage der Verbrennungsröhren von verschiedenem Caliber anzupassen ist.

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 90, 235; 107, 37.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl. Bd. 7, 213.

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. 139, 17.

Fig. 136.

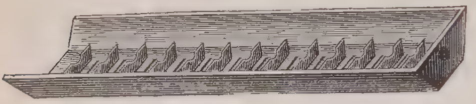
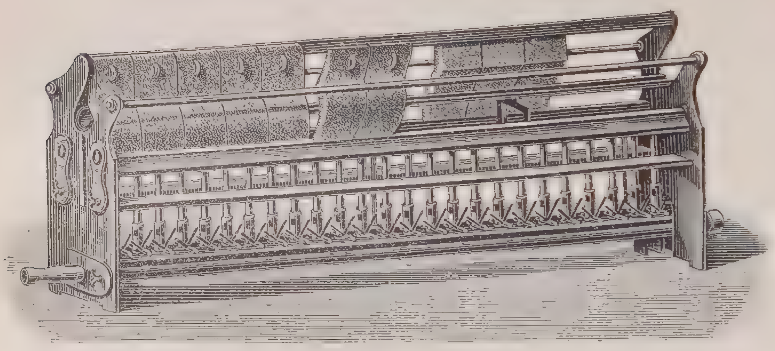


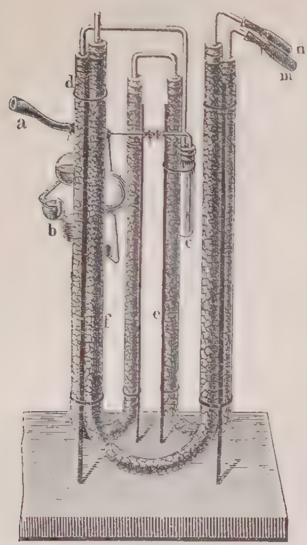
Fig. 137.



c) Trockenapparat für Sauerstoff und Luft. Beide Gase kommen bei der Verbrennung in Anwendung, müssen vollständig trocken und kohlensäurefrei sein, gehen deshalb vor ihrem Eintritt in das Verbrennungsrohr durch einen Apparat, Fig. 138. Das Rohr *a* ist mit einem mit Sauerstoff gefüllten

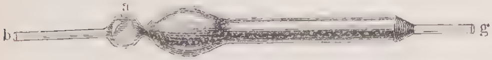
Gasbehälter verbunden; der Sauerstoff tritt zuerst durch einen mit Kalilauge passend gefüllten Kaliapparat *b*, um nach der Zahl der durchgehenden Gasblasen die Stärke des Gasstromes erkennen und reguliren zu können, von da in ein Röhrchen *c* zu einigen Stangen Kaliumhydroxyd, dann durch ein 60 cm langes U-förmig gebogenes, mit Kaliumhydroxyd- oder Natronkalkstückchen gefülltes Rohr *d*, und endlich durch ein ebenso langes und gebogenes, mit Stückchen von porösem Calciumchlorid gefülltes Rohr *e*, um bei *m* auszutreten. Durch das Rohr *f* tritt Luft aus einem Gasbehälter, nachdem sie zuvor schon durch eine mit concentrirter Schwefelsäure halb gefüllte Woulff'sche Flasche gegangen ist; das Rohr ist in seiner ersten Hälfte mit Kaliumhydroxydstückchen, in seiner zweiten mit Calciumchloridstückchen gefüllt, bei *n* tritt die Luft aus. Auf diese Weise werden die Gase trocken und kohlensäurefrei sein.

Fig. 138.



d) **Calciumchloridrohr.** Dient zur Aufnahme des bei der Verbrennung gebildeten Wassers. Es ist von verschiedenen Formen im Gebrauch, wie sie Fig. 139, 140, 141 zeigen. Das Fig. 140 gezeichnete ist bequemer zu wägen als das Fig. 139 gezeichnete; um die durchbohrten Stopfen zu vermeiden, ist das Rohr Fig. 141 anzuwenden. Welche Form das Calciumchloridrohr auch besitzt, es wird mit seinem offenen Ende *b* mittelst eines Korkes an das Verbrennungsrohr bei *a* gesteckt. Die dem Kork am nächsten liegende Kugel *a* bleibt frei, in ihr sammelt sich das meiste Wasser, das bei der Verbrennung entsteht. In die zweite Kugel wird oben etwas Baumwolle gebracht, indem man sie zuerst in das offene weite Ende des Rohrs steckt, dieses mit dem Finger fest schliesst, dann am Kugelende des Rohrs stark saugt, und dabei plötzlich den Finger loslässt;

Fig. 139.



die Baumwolle fliegt dann in die Kugel hinein, so dass gewöhnlich noch einige Fasern in das enge Rohr in *a* hineinragen. Der übrige Theil des Rohrs wird mit staubfreiem, porösen, grobpulvrigen

Fig. 140.

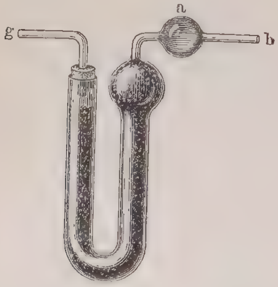
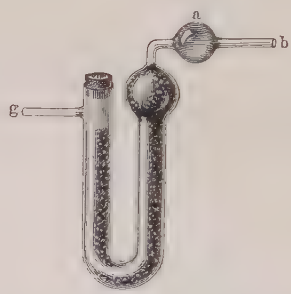
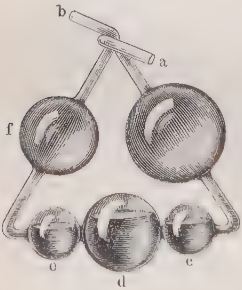


Fig. 141.



Calciumchlorid gefüllt, darauf ein Baumwollenpfropf gesteckt, und auf das Rohr bei Fig. 139 ein Kork mit gerader, bei Fig. 140 mit knieförmig gebogener Röhre *g* gesteckt.

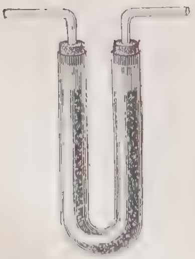
Fig. 142.



e) Kaliapparat. Dient zur Aufnahme des gebildeten Kohlendioxyds, Fig. 142. Dieser sog. Liebig'sche Kugelapparat wird mit Kalilauge von 1·3 spec. Gew. gefüllt, indem man das der grössten Kugel am nächsten liegende offene Ende *a* in die Lauge taucht, und an dem anderen Ende *b* so lange saugt, bis die Kugeln *c*, *d*, *e* fast ganz, die Kugel *f* nur mit etwas Lauge gefüllt sind. Sorgfältig wird der Apparat nicht nur aussen abgewischt, sondern auch mittelst zusammengerollten Fliesspapiers die innere Wand der feuchten Röhre abgetrocknet. Mit diesem zur Kohlendioxydgasaufnahme bestimmten Apparat wird beim Gebrauch noch ein

f) Natronkalkrohr, ein U-förmig gebogenes Glasrohr, Fig. 143, verbunden, in dem sich zwischen zwei Asbestpfropfen kleine Stückchen Natronkalk befinden. Es wird mittelst Kautschukröhrchens an das Röhrenende *b* des Kaliapparates, welches von der kleineren Kugel *f* kommt, gelegt

Fig. 143.



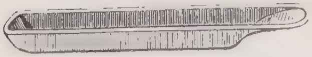
und dient dazu, die beim Durchgange grösserer Mengen Sauerstoff und Luft durch die Kalilauge mechanisch fortgeführte Feuchtigkeit aufzunehmen.

Die Verbrennung organischer Körper kann in den meisten Fällen mit Kupferoxyd geschehen. Es wird durch Schmelzen von reinem Kupferoxyd, wie es durch Glühen von Kupfernitrat gewonnen wird, oder auch von Kupferhammerschlag als feste, schwarze, glänzende Masse erhalten, gröblich zerkleinert, vom feinsten Pulver durch Sieben befreit, und etwa von Linsengrösse gekörnt in ein ganz gleiches Verbrennungsrohr gebracht, wie es S. 705 beschrieben ist. Auf dieses Rohr wird ein Calciumchloridrohr gesteckt, es wird in den Verbrennungsofen gelegt, seine hintere offene Spitze mittelst Kautschukschlauchs mit dem Ende *m* vom Sauerstoff gebenden Rohr *a* des Trockenapparates, Fig. 138, verbunden, und nun erst mässig, dann stärker bis zum Rothglühen erhitzt, während ein mässiger Strom Sauerstoffgas hindurchgeht. Wenn man nach einiger Zeit von der Abwesenheit jeder Spur Feuchtigkeit im Rohr überzeugt sein kann, lässt man dasselbe bei mässigem Durchleiten von Sauerstoff erkalten, das Kupferoxyd darin ist zum Gebrauch fertig.

Bei schwer verbrennlichen Körpern wird dem Kupferoxyd Bleichromat vorgezogen, da es noch leichter wie jenes reducirt wird, den Kohlenstoff und Wasserstoff der organischen Körper oxydirt; es wird stets verwendet, wenn Alkali- oder Erdalkalisalze organischer Säuren verbrannt werden sollen, denn diese würden beim Erhitzen mit Kupferoxyd Carbonate werden, also Kohlenstoff zurückhalten, während sie beim Erhitzen mit Bleichromat Chromate werden, also allen Kohlenstoff abgeben. Dazu wird reines Bleichromat in einem Porcellantiegel bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen, nach dem Erkalten zu feinem Pulver zerrieben, dieses noch einmal im Tiegel mässig erhitzt, ohne es jedoch zu schmelzen, und dann neben Schwefelsäure unter einer Glasglocke erkalten gelassen.

Die zu verbrennende organische Substanz wird nach sorgfältigem Trocknen bei einer bestimmten Temperatur, oder neben Schwefelsäure unter einer Glasglocke, oder im luftleeren Raum, wenn sie fest ist und an der Luft nicht feucht wird in einem kleinen, etwa 7 cm langen Platinschiffchen, Fig. 144, abgewogen

Fig. 144.



Ist sie hygroscopisch, so wird das Schiffchen in einem verschlossenen Glasröhrchen vorher und mit der Substanz nachher gewogen; ist sie flüssig, aber bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig, so wägt man sie in einem an einem Ende zugeschmolzenen, in einem Tiegel aufrecht stehenden Glasröhrchen ab; ist sie flüssig und flüchtig, so wird sie in einem kleinen Glasröhrchen abgewogen, dessen eines Ende geschlossen, dessen anderes in eine längere offene Spitze ausgezogen ist: man erhitzt es nach der Wägung, taucht die offene Spitze in die Flüssigkeit, beim Abkühlen entsteht ein luftverdünnter Raum, in Folge dessen steigt die Flüssigkeit ins Röhrchen; die Spitze desselben wird darnach zugeschmolzen, es wird gewogen, die Gewichtszunahme des Röhrchens ist die Menge der eingeschlossenen Flüssigkeit. Durchschnittlich werden 25 bis 40 cg Substanz zur Verbrennung verwendet.

Bei der Füllung des Verbrennungsrohrs, Fig. 134, bringt man zuerst in dasselbe 8 bis 10 cm lang auf den bei *b* liegenden Asbestpfropf Kupferoxyd, dann das Platinschiffchen mit Substanz, event. das offene Glasröhrchen, oder das an der langen Spitze zugeschmolzene mit Flüssigkeit, bricht aber dann von letzterem beim Hineinbringen oben im Verbrennungsrohr die lange Spitze ab und wirft sie mit hinein. Darauf kommt wieder Kupferoxyd bis 2 bis 3 cm vom Ende des Verbrennungsrohrs, dann ein ausgeglühter Asbestpfropf. Das gefüllte Verbrennungsrohr wird auf die Eisenrinne des Verbrennungsofens gelegt, vorläufig mit einem Calciumchloridrohr, Fig. 135, verschlossen.

Nunmehr werden Calciumchloridrohr, Kaliapparat und Natronkalkrohr gewogen. Das Calciumchloridrohr wird mittelst eines durchbohrten, getrockneten Korks mit seinem Kugelende *b* an das Verbrennungsrohr gesteckt, mit ihm bei *g* der Kaliapparat durch einen Kautschukschlauch derart verbunden, dass dessen grosse Kugel dem Calciumchloridrohr zunächst ist, fast senkrecht zu stehen kommt, und dessen kleinere Kugel *f* etwas höher als die grosse steht. Mit dem Kaliapparat wird schliesslich bei *b* mittelst Kautschukschlauchs das Natronkalkrohr verbunden. Diese drei vorgelegten Apparate werden durch Klammern festgehalten. Um die Verbrennung der organischen Substanz durch zugeleiteten Sauerstoff oder mit gleichviel Luft gemengtem Sauerstoff unterstützen zu können, wird hinten über die Spitze des Verbrennungsrohrs das eine Ende eines längeren Kautschukschlauchs gezogen, dessen anderes Ende mit dem Röhrenende *m* des Trockenapparates verbunden ist, dann die Spitze des Verbrennungsrohres innerhalb des Kautschukschlauchs mit einer von aussen angelegten Zange abgebrochen. Nun wird probirt, ob der Apparat luftdicht schliesst: Man erhitzt die grosse Kugel des Kaliapparates mit einer Gasflamme, treibt dadurch einige Luftblasen durch die Kalilauge heraus; wenn der Apparat schliesst, so wird beim Abkühlen der Kugel sich die Luft im Apparat wieder zusammenziehen, die Kalilauge in die grosse Kugel zurücksteigen und das Niveau derselben in der Kugel höher als vorher stehen.

Bei Ausführung einer Verbrennung wird zuerst das den vorgelegten Apparaten am nächsten liegende Ende des Verbrennungsrohrs *a* mit einigen Flammen erhitzt. Man lässt aus dem Gasbehälter durch den Trockenapparat sehr langsam ein Gemenge von gleichviel Luft und Sauerstoff durch das Verbrennungsrohr und die Apparate gehen, erhitzt sehr bald auch mit einer oder zwei Flammen einen kleinen Theil des hinter der Substanz liegenden Kupferoxyds, rückt allmälig mit den Flammen von vorn nach hinten, und schliesslich auch umgekehrt immer mehr der Stelle zu, wo die Substanz liegt, und erhitzt diese erst dann allmälig, wenn eine lange Parthie Kupferoxyd im vorderen Ende des Rohrs rothglühend ist, die Dämpfe der Substanz überall mit glühendem Kupferoxyd zusammentreffen müssen. Die Verbrennung erfolgt immer unter langsamem Hindurchgehen von lufthaltigem Sauerstoff durch Verbrennungsrohr und Apparate. Endlich wird das ganze Rohr zum Rothglühen gebracht und darin so lange erhalten, bis das aus dem offenen Ende des vorgelegten Natronkalkrohrs austretende Gas so viel Sauerstoff enthält, dass ein vor die Oeffnung gehaltener glimmender Holzspan sich entzündet. Dann ist die Verbrennung beendet, vom Calciumchloridrohr ist alles gebildete Wasser, vom Kaliapparat alles Kohlendioxyd aufgenommen, durch den durchgeleiteten Sauerstoff ist auch das bei der Verbrennung reducirte Kupfer wieder oxydirt worden. Bevor aber die Apparate vom Verbrennungsrohr abgenommen werden, bringt man den Kautschukschlauch an seiner Spitze mit dem Röhrenende *n* des Trockenapparates in Verbindung und lässt durch das Rohr *f* aus einem Gasbehälter langsam Luft durch Verbrennungsrohr und Apparate gehen, damit letztere wie ursprünglich statt des Sauerstoffs nur Luft enthalten. Dann erst werden die Apparate abgenommen und gewogen. Die Gewichtszunahme des Calciumchloridrohrs ist die Gewichtsmenge des gebildeten Wassers, die Gewichtszunahme des Kaliapparates und Natronkalkrohrs zusammen die Gewichtsmenge des gebildeten Kohlendioxyds.

Sorgfältig hat man bei einer Verbrennung darauf zu achten, dass die Substanz nicht vor dem Glühen des Kupferoxyds erhitzt wird, in Folge dessen unzersetzt verdampft; dass sie nicht zu rasch verbrennt, da ihre Dämpfe sonst, namentlich bei zu plötzlichem Erhitzen, unzersetzt in die Apparate gelangen, oder die Verbrennungsproducte unabsorbirt durch die Apparate gehen würden; dass während der Verbrennung nicht zu rasch lufthaltiger Sauerstoff durch die Apparate geht, dadurch etwa organische Substanz unverbrannt fortgeführt wird; dass der Kork im Verbrennungsrohr nicht verbrennt, doch auch vor ihm im Verbrennungsrohr kein Wasser sich ansammelt; dass am hinteren Ende des Verbrennungsrohrs der über seine Spitze gezogene Kautschukschlauch nicht warm wird, auch die vorgelegten Apparate durch strahlende Wärme vom Ofen her nicht warm werden.

Die Verbrennung organischer Substanzen mit Bleichromat wird wie die mit Kupferoxyd ausgeführt. Das geschmolzene und wieder gepulverte Bleichromat, welches in einem Tiegel bis zur dunkelbraunen Färbung, ohne jedoch zu schmelzen, erhitzt worden ist und neben Schwefelsäure unter einer Glasglocke erkaltete, wird erst in die Röhre bis zu 8 bis 10 cm Länge in das Verbrennungsrohr gebracht, dann die abgewogene Substanz mit Bleichromat in einem glatten Mörser zusammengerieben, wobei man das Gemisch mit dem Rohr aus dem Mörser schöpft, diesen mehrere Male mit Bleichromat nachspült. Darauf kommt dann mehr Bleichromat, bis das Rohr gefüllt ist, oder es kommt zuletzt noch vor das Bleichromat Kupferoxyd; man glüht nun erst das nicht mit organischer Substanz gemengte Bleichromat ohne es zu schmelzen, dann das Gemisch von Substanz und Chromat allmälig, zuletzt so stark, dass es schmilzt. Die gleichzeitige Verbrennung im Sauerstoffgase ist hierbei nicht nöthig, man lässt nach beendeter Verbrennung nur noch Luft durch die Apparate gehen.

Aus den bei der Verbrennung gefundenen Gewichtsmengen Kohlendioxyd und Wasser ist die procentische Zusammensetzung der organischen Substanz zu berechnen: Man multiplicirt sie mit dem Procentgehalt des Kohlenstoffs im Kohlendioxyd, = 27·27, resp. dem Procentgehalt des Wasserstoffs im Wasser, = 11·11, und dividirt das Product mit der angewandten Gewichtsmenge verbrannter Substanz, z. B.: 0·38 g Weingeist gaben 0·727 g Kohlendioxyd und 0·447 g Wasser; es ist seine procentische Zusammensetzung an

$$\text{Kohlenstoff: } \frac{0{\cdot}727 \;.\; 27{\cdot}27}{0{\cdot}38} = 52{\cdot}17,$$

$$\text{Wasserstoff: } \frac{0{\cdot}447 \;.\; 11{\cdot}11}{0{\cdot}38} = 13{\cdot}06,$$

$$\text{Sauerstoff: } \text{der Rest} = 34{\cdot}77.$$

Wie aus der so gefundenen procentischen Zusammensetzung der Substanz ihre Molekularformel zu berechnen ist, s. S. 143.

Die Ausführung einer Verbrennung erleidet Abänderungen, wenn die organischen Substanzen neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff auch Stickstoff, Schwefel, Chlor, Jod, Brom enthalten.

Ist die Substanz stickstoffhaltig, so würde ihr Stickstoff bei der Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome oder mit Bleichromat als Sauerstoffverbindung (N_2O_3 und NO_2) auftreten, diese würde von der Kalilauge des Kaliapparates aufgenommen werden, mithin aus seiner Gewichtszunahme nicht die Menge des gebildeten Kohlendioxyds bestimmt werden können. Stickstoffhaltige organische Stoffe riechen bei nicht zu wenig Stickstoff beim Erhitzen unangenehm nach verbrennendem Horn; die meisten entwickeln beim Glühen mit Natronkalk oder Kaliumhydroxyd Ammoniakgas; enthalten sie Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, so verpuffen sie beim Erhitzen unter Entwicklung braungelber, Kaliumjodidstärkmehlkleister blau färbender Gase. Solche stickstoffhaltige organische Verbindungen verbrennt man mit Kupferoxyd allein, legt aber vorn ans Ende des Verbrennungsrohrs *a* eine 15 bis 20 cm lange, im Wasserstoffgasstrom geglühte blanke Kupferdrahtspirale und lässt diese während der Verbrennung glühen. Die sich bildenden Oxydationsproducte des Stickstoffs werden durch das glühende Kupfer zersetzt, es wird in Kupferoxyd verwandelt, Stickstoff entweicht und wird in den vorgelegten Apparaten nicht zurückgehalten.

Ist die Substanz schwefelhaltig, so würde ihr Schwefel bei der Verbrennung mit Kupferoxyd Schwefeldioxyd geben, das von der Kalilauge des Kaliapparates aufgenommen werden würde; es könnte also die Menge des gebildeten Kohlendioxyds nicht bestimmt werden. Nachweisen lässt sich Schwefel in organischen Substanzen durch Zusammenschmelzen derselben mit Soda und Salpeter oder Kaliumchlorat, in flüssigen Verbindungen durch Eintropfen derselben in rauchende Salpetersäure, oder ein Gemisch von Kaliumchlorat und Salpetersäure; es entstehen Sulfate resp. Schwefelsäure, welche in verdünnter wässriger saurer Lösung durch Bariumchlorid erkannt werden. Spuren von Schwefel werden nach Schönn in organischen Substanzen nachgewiesen, wenn man sie mit etwas Natrium in einem engen, an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhrchen erhitzt, bis das überschüssige Natrium verdampft ist, darauf das Röhrchen zerschneidet, das entstandene Natriumsulfid aber in Wasser löst und diese Lösung mit Nitroprussidnatrium vermischt; eine violettrothe Farbe der Mischung verräth die Anwesenheit von Schwefel (s. S. 363). Ist er zugegen, so werden solche Substanzen nach Carius' Vorschlage mit Bleichromat verbrannt, dabei das vordere, nur Bleichromat enthaltende Ende des Verbrennungsrohrs *a* nicht zu stark geglüht, dann bleibt sämmtlicher Schwefel als Bleisulfat im Verbrennungsrohr zurück.

Ist die Substanz chlor-, jod-, bromhaltig, so würden bei ihrer Verbrennung mit Kupferoxyd Kupferchlorür, -jodür und -bromür entstehen und in das vorgelegte Calciumchloridrohr treten, mithin würde die Wasserbestimmung ungenau werden. In der Regel lassen sich in den Lösungen solcher Substanzen Chlor, Jod und Brom nicht durch Silbernitrat erkennen; sie müssen in einem schwer schmelzbaren Glasröhrchen mit reinem Kalk gemischt geglüht werden, es wird das Röhrchen nach dem Erkalten zerschnitten, sein Inhalt in verdünnter Salpetersäure gelöst, die filtrirte Lösung mit Silbernitrat versetzt, und getrübt, sobald Calciumchlorid, -jodid oder -bromid gebildet waren. Im Sauerstoffgase dürfen solche organische Substanzen mit Kupferoxyd gar nicht verbrannt werden, da sonst das Kupfer der erst entstehenden Chlor-, Jod- und Bromkupferverbindungen oxydirt, Chlor, Jod und Brom aber in den Kaliapparat treten würden. Man verbrennt sie daher besser mit Bleichromat; dann entsteht Bleichlorid, -jodid oder -bromid, die bei der Temperatur der Verbrennung sich nicht verflüchtigen, namentlich dann im Verbrennungsrohr verbleiben, wenn das Bleichromat in seinem vorderen Theil nur mässig erhitzt wird. Oder man legt wie bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen vorn in das Verbrennungsrohr eine blanke

Kupferspirale, die, wenn sie nicht zu stark erhitzt wird, alles Chlor, Jod und Brom festhält; noch besser bringt man nach Kraut's Vorschlage vor die Kupferspirale einen etwa 20 cm langen zusammengerollten Silberblechstreifen, der selbst im Sauerstoffstrome bei Rothgluth das Chlor zurückhalten soll.

2) Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen, s. S. 364.

3) Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen, s. S. 429.

4) Bestimmung von Chlor, Jod, Brom in organischen Substanzen. Sie wird am einfachsten nach Carius' Methode ähnlich wie die des Schwefels ausgeführt (S. 365). Die abgewogene Substanz wird mit dem 20fachen ihres Gewichts Salpetersäure von 1·45 spec. Gew. und einem kleinen Stückchen geschmolzenen Silbernitrat in eine Glasröhre eingeschmolzen auf 150 bis 220° mehrere Stunden lang erhitzt. Dabei wird die organische Substanz ganz zersetzt, es entstehen Silberchlorid, resp. -jodid und -bromid, keine Chlorate, Jodate oder Bromate, da diese durch gleichzeitig reichlich entstehende salpetrige Säure reducirt werden würden. Lässt man nach genügend langem Erhitzen die Spitze der Glasröhre in einer Gasflamme erweichen, so bläst sie von selbst durch den Druck der eingeschlossenen Gase (Stickstoffdioxyd) auf, die Gase entweichen. Den Inhalt der Glasröhre aber schüttet man in ein Becherglas, spült die Röhre mit Wasser gut aus, filtrirt das gebildete unlösliche Silberchlorid, resp. -jodid und -bromid durch ein gewogenes, bei 100° getrocknetes Filter ab, wäscht es mit Wasser und bestimmt sein Gewicht nach sorgfältigem Austrocknen bei 100°, oder bestimmt das Gewicht des abgewaschenen und getrockneten Silberchlorids, -jodids und -bromids, wie S. 230, 253, 267 angegeben ist: 100 Th. Silberchlorid = 24·73 Th. Chlor; 100 Th. Silberjodid = 54·04 Th. Jod; 100 Th. Silberbromid = 42·55 Th. Brom.

Verbindungen des Kohlenstoffs. Mit wenigen Elementen verbindet sich Kohlenstoff direct, dann auch nur unter gewissen Verhältnissen, z. B. in hoher Temperatur, unter dem Einfluss von Elektricität. Mit Wasserstoff vereinigt er sich nur, wenn zwischen den Kohlespitzen einer galvanischen Batterie ein elektrischer Flammenbogen in einem Wasserstoffgasstrome erzeugt wird, unter lebhaftem Glühen der Kohle entsteht Acetylen, C_2H_2. Mit Chlor, Jod, Brom vereinigt er sich auch unter diesen

Verhältnissen nicht, ebenfalls nicht mit Stickstoff, doch mit Stickstoff der Luft, wenn sie mit glühender Kohle bei Gegenwart von Basen zusammentrifft, mit denen das entstehende Cyan, CN, in Glühhitze unzersetzt bleibende Verbindungen bilden kann. Leicht verbindet er sich mit Sauerstoff und Schwefel, jedoch auch nur in Glühhitze; die beim Verbrennen entzündeter Kohlen frei werdende Wärme reicht hin, sie glühend zu erhalten, so dass sie vollständig verbrennen, bei genügendem Sauerstoffzutritt zu Kohlendioxyd, bei mangelndem zu Kohlenoxyd. Wenig Neigung hat der Kohlenstoff sich direct mit Metallen zu verbinden; doch entstehen Verbindungen, sogenannte Metallcarbüre, wenn Kohle mit gewissen Metallen, wie z. B. Eisen, Silber, im geschmolzenen und rothglühenden Zustande zusammentrifft, hier jedoch auch wohl oft indirect dadurch, dass erst andere Kohlenstoffverbindungen sich bilden und diese ihren Kohlenstoff an das Metall abgeben. Solche indirecte Bildung von Kohlenstoffverbindungen findet namentlich statt, wenn gewisse Metalloxyde, Oxysäuren, Salze, selbst Wasserdampf in Glühhitze mit Kohlen zusammentreffen, diese ihnen Sauerstoff entziehen, und wenn jene den Sauerstoff lose gebunden enthalten, schon bei mässiger Temperatur in Kohlendioxyd, wenn sie ihn fester gebunden haben erst bei höherer Temperatur in Kohlenoxyd verwandelt werden. Auch entstehen kohlehaltige Metalle indirect beim Glühen gewisser Metallsalze organischer Säuren unter Luftabschluss.

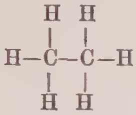
Alle Kohlenstoffverbindungen sind organische Verbindungen, sie werden im organischen Theil der pharmaceutischen Chemie abgehandelt, es sollen hier nur wenige erwähnt werden:

Mit Wasserstoff. Kohlenstoff lässt sich wie schon oben gesagt ist mit Wasserstoff zu Acetylen verbinden, man kennt ihn aber in unzähligen anderen natürlich vorkommenden und künstlich darzustellenden Kohlenwasserstoffen. Er unterscheidet sich dadurch von allen anderen Nichtmetallen. Der Grund dieser Verschiedenheit liegt theils darin, dass Kohlenstoffatome sich weit mehr als andere Atome mit einem Theil ihrer Valenzen gegenseitig binden (S. 153), die gebildeten Atomcomplexe mit ihren noch übrig gebliebenen Valenzen Wasserstoffatome binden können, theils darin, dass viele Kohlenwasserstoffe sich auch unter einander vereinigen können. Doch lassen sich alle Kohlenwasserstoffe in Gruppen zusammenstellen, deren Glieder allgemeinen Formeln entsprechend zusammengesetzt sind:

C_nH_{2n+2}		C_nH_{2n}		C_nH_{2n-2}	
Methan	CH_4	—		—	
Aethan	C_2H_6	Aethylen	C_2H_4	Acetylen	C_2H_2
Propan	C_3H_8	Propylen	C_3H_6	Allylen	C_3H_4
Butan	C_4H_{10}	Butylen	C_4H_8	Crotonylen	C_4H_6

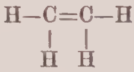
u. s. w.

In den Verbindungen der ersten Gruppe binden sich alle Kohlenstoffatome mit je einer Valenz, in den der zweiten zwei Kohlenstoffatome mit je zwei, in den der dritten zwei mit je drei Valenzen, z. B.:



$H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-H$

Aethan.



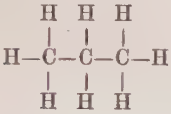
$H-\underset{H}{C}=\underset{H}{C}-H$

Aethylen.

$H-C\equiv C-H$

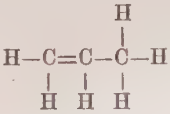
Acetylen.

Tritt in diese Verbindungen ein Kohlenstoffatom an die Stelle eines Wasserstoffatomes, so wird die Verbindung um drei Valenzen reicher, mit denen sie abermals Wasserstoff zu binden vermag, z. B.:



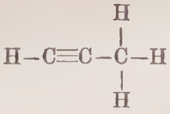
$H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-H$

Propan.



$H-\underset{H}{C}=\underset{H}{C}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-H$

Propylen.



$H-C\equiv C-\underset{H}{\overset{H}{C}}-H$

Allylen.

In anderen Kohlenwasserstoffen findet die Bindung der Kohlenstoffatome in noch anderer Weise statt, z. B. im Benzol, C_6H_6, in dem die sechs Kohlenstoffatome sich gegenseitig abwechselnd mit einer und zwei Valenzen binden (s. S. 153).

Sowohl natürlich vorkommende, als künstlich darzustellende Kohlenwasserstoffe lassen sich als Derivate jener einfachen Kohlenwasserstoffe ansehen, in denen Wasserstoffatome durch kohlenwasserstoffhaltige Radikale (CH_3, $CH_2.CH_3$ u. s. w.) ersetzt worden sind. Sie sind sehr wichtige Verbindungen, werden soweit sie pharmaceutisches Interesse bieten, ausführlich Bd. III. beschrieben werden. Dasselbe gilt für die Verbindungen des Kohlenstoffs mit Chlor, Brom und Jod; in vielen Kohlenwasserstoffen kann der Wasserstoff ganz oder theilweis durch Chlor oder Brom substituirt werden, es entstehen die Chlor- und Bromverbindungen, Jodverbindungen können aber so nicht erhalten werden, sie entstehen in anderer Weise.

Mit Sauerstoff. Es sind zwei Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff bekannt,

CO Kohlenoxyd
CO_2 Kohlendioxyd,

von denen das erstere das zweiwerthige Radikal des letzteren, dieses das Anhydrid einer zweibasischen Oxysäure, der nicht isolirten Kohlensäure ist.

Kohlenoxyd, CO. Ist ein Gas, welches Lassone 1776 beim Glühen von Kohle mit Zinkoxyd, Pristley 1796 beim Glühen derselben mit Eisenhammerschlag (Eisenoxyduloxyd), Cruikshank später beim Glühen mehrerer Metalloxyde mit Kohle unter Reduction von Metallen erhielt. Letzterer schloss aus seinem hohen specifischen Gewicht, seiner Verbrennung in Sauerstoff zu Kohlensäure, wobei es weniger Sauerstoff verbrauchte, als in der Kohlensäure enthalten war, dass es eine niedrigere Sauerstoffverbindung des Kohlenstoffs sei, und das bestätigten alsbald Clément und Désormes dadurch, dass sie das Gas durch Ueberleiten von Kohlensäure über glühende Kohlen darstellten, also durch Reduction der höheren Sauerstoffverbindung in die niedere.

Kohlenoxydgas entsteht, wenn Kohle bei beschränktem Sauerstoffzutritt verbrennt, wobei wohl Kohlendioxydgas entsteht, dies aber durch glühende Kohlen wieder zu Kohlenoxyd reducirt wird ($CO_2 + C = 2\,CO$), und die Temperatur nicht so hoch ist, um es zu entzünden; durch die reducirende Wirkung glühender Kohle entsteht es, wenn darüber Wasserdampf geleitet wird (S. 192), wenn damit Metalloxyde geglüht werden, ein Process, der bei Ausbringung vieler Metalle aus Erzen stattfindet. Es bildet sich bei der Reduction des Dioxyds nicht nur durch glühende Kohle, auch beim Durchleiten gleicher Volum Kohlendioxyd- und Wasserstoffsulfidgas durch glühende Röhren ($CO_2 + H_2S = CO + H_2O + S$) (Köhler), beim Glühen gewisser Metallcarbonate mit Kohle oder Metallen z. B.:

$$CaCO_3 + C = CaO + 2\,CO;$$
$$CaCO_3 + Zn = CaO + ZnO + CO.$$

Es tritt bei trockner Destillation einer grossen Menge organischer Stoffe auf, ist ein Hauptbestandtheil des Steinkohlengases, entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Ameisensäure und ihre Salze ($CH_2O_2 = H_2O + CO$).

Um Kohlenoxydgas in grösserer Menge zu gewinnen, werden in einem Literkolben 30 g krystallisirte Oxalsäure mit 180 g concentrirter Schwefelsäure übergossen, der Kolben mit Gasleitungsrohr versehen und erhitzt. Das sich entwickelnde Gas ist ein Gemenge von Kohlenoxyd und -dioxyd, während die Schwefelsäure das Wasser zurückhält:

$$(OH)_2C_2O_2 = H_2O + CO + CO_2;$$

daher muss das Gas durch verdünnte Natronlauge geleitet werden, welche das Dioxydgas aufnimmt, bevor das hindurch gehende Kohlenoxydgas unter einer Glasglocke über Wasser aufgesammelt wird. Häufiger wird es durch Erhitzen einer Mischung von 1 Th. gepulvertem Kaliumferrocyanür (Blutlaugensalz) und 9 Th. concentrirter Schwefelsäure in einem grossen Glaskolben erhalten, wobei die Gasentwicklung schon bei gelindem Erwärmen unter schwachem Schäumen beginnt und dann von selbst oft in stürmischer Weise verläuft (Fownes):

$$K_4FeCy_6, 3H_2O + 6H_2SO_4 + 3H_2O =$$
$$6CO + 2K_2SO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4.$$

Doch auch das so dargestellte Gas muss durch Natronlauge geleitet werden, damit ihm die anfangs sich bildenden kleinen Mengen Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd entzogen werden.

Kohlenoxyd ist ein farbloses, geschmackloses, schwach eigenthümlich riechendes Gas von 0·9679 spec. Gew. Es ist 1877 von Cailletet condensirt: Wird es auf — 29° unter 300 Atm. Druck abgekühlt, so bleibt es noch Gas; wird es dann aber plötzlich ausgedehnt, wobei eine Temperaturerniedrigung von mindestens 200° eintritt, so tritt ein Nebel auf, der durch Verflüssigung, vielleicht durch Festwerden des Kohlenoxyds entsteht. Es löst sich zu $^1/_{40}$ seines Volumens in kaltem Wasser, leicht in einer salzsauren oder ammoniakalischen Kupferchlorürlösung (Leblanc), in salzsaurer Kupferchlorürlösung scheidet es farblose Blättchen ab, welche der Formel $CuCl_2, CO, 2H_2O$ entsprechend zusammengesetzt zu sein scheinen.

Kohlenoxyd ist nicht athembar, wirkt auf den Thier- und Pflanzenorganismus giftig ein. Kleinere Thiere sterben darin rasch, Erwachsene empfinden beim Einathmen kleiner Mengen Angst, Kopfschmerz, Schwindel, bekommen Ohnmacht, beim Einathmen grösserer Mengen tritt der Tod ein, weil das Kohlenoxyd sich mit dem Hämoglobin des Blutes verbindet, die Blutkörperchen ihre Fähigkeit einbüssen, Sauerstoff aufzunehmen. Nach Poleck sollen Vergiftungen durch Leuchtgas durch dessen Gehalt an Kohlenoxyd bedingt sein, die häufig erfolgenden Vergiftungen durch Kohlendunst aber, welche leider so oft durch zu frühes Schliessen der Ofenklappen erfolgen und den Tod herbeiführen, gleichzeitig auf seinen Gehalt an Kohlenoxyd und -dioxyd, sowie auf Sauerstoffmangel zurückzuführen sein. Auch Pflanzen können bei sonst günstigen Nährverhältnissen nach A. Stutzer ebenso wenig in reinem Kohlenoxyd wie in reinem Kohlendioxyd vegetiren, es kann auch das zu ihrem Wachsthum nothwendige Kohlendioxyd nicht durch Kohlenoxyd ersetzt werden.

Kohlenoxydgas ist leicht entzündlich, verbrennt mit blauer Flamme, wobei 2 Vol. Kohlenoxydgas 1 Vol. Sauerstoff aufnehmen und 2 Vol. Kohlendioxydgas entstehen ($2\,CO + O_2 = 2\,CO_2$). Es reducirt bei Rothglühhitze viele Metalloxyde zu Metall, nimmt wesentlichen Antheil an der Ausbringung von Metallen aus Erzen, welche zu diesem Zweck mit Kohlen geglüht werden.

Zu erkennen ist Kohlenoxyd an seiner Entzündlichkeit, seinem Verbrennen mit blauer Flamme zu Kohlendioxyd, an der Bildung der oben erwähnten blättrig-krystallinischen Kupferchlorürverbindung, welche bei seinem Zusammentreffen mit salzsaurer Kupferchlorürlösung entsteht. In Vergiftungsfällen ist es spectroskopisch im Blut nachzuweisen: Gesundes Blut mit sauerstoffhaltigen Blutkörperchen, also Oxyhämoglobin enthaltendes Blut, giebt ein Spectrum mit zwei Absorptionsbändern (Spectraltafel Nr. 15); wird ihm durch reducirend wirkende Stoffe, wie Ammoniumhydrosulfid, Eisenoxydulsalze, Zinnchlorür, Sauerstoff entzogen, so enthält es reducirtes Hämoglobin und zeigt in Folge dessen ein Spectrum mit einem breiten Absorptionsbande (Spectraltafel Nr. 16). Ist das Blut kohlenoxydhaltig, enthält es also Kohlenoxydhämoglobin, so zeigt sein Spectrum zwei Absorptionsbänder zwischen *D* und *E*, welche auch das Oxyhämoglobin charakterisiren, nur etwas näher an *E* stehen; aber es unterscheidet sich dadurch wesentlich vom Oxyhämoglobinspectrum, dass es selbst bei längerem Einwirken der genannten Reductionsmittel auf das Blut nicht verändert wird, das Spectrum mit zwei Absorptionsbändern unverändert bleibt. Bei diesem Verhalten des Kohlenoxydhämoglobins hat man in der Beobachtung seines Spectrums ein sicheres Mittel Kohlenoxyd im Blut nach Kohlenoxydvergiftungen zu erkennen.

Zur Bestimmung von Kohlenoxyd in Gemengen mit Sumpfgas, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxyd, wird zunächst aus dem in einer calibrirten Messröhre gesammelten, unter Rücksicht auf Temperatur und Barometerstand genau gemessenen Gasvolumen mittelst einer hineingeführten Kaliumhydroxydkugel das Kohlendioxydgas, darauf mit einer Lösung von Kaliumpyrogallat, die mittelst einer damit getränkten Papiermachékugel in das Gas gebracht ist, der Sauerstoff absorbiren gelassen (S. 281). Darnach lässt man durch in gleicher Weise in das Gas gebrachte concentrirte salzsaure Kupferchlorürlösung das Kohlenoxydgas absorbiren und berechnet sein Volumen, nachdem das von der Kupferchlorürkugel hineingekommene Wasserstoffchloridgas mittelst einer Kaliumhydroxydkugel wieder weggenommen ist, unter Reduction aller Gasvolume auf 0° und 760 mm Druck: 1 cbcm Kohlenoxydgas wiegt 0·0012515 g.

Von Verbindungen des Kohlenoxyds sind zu nennen:

1) **Kohlenoxychlorid** (Carbonylchlorid), $COCl_2$, ein von J. Davy 1811 dargestelltes Gas, entsteht, wenn gleiche Volume Kohlenoxyd und Chlor gemischt dem Sonnenlicht ausgesetzt werden, auch beim Erwärmen von 1 Th. Chloroform mit 20 Th. concentrirter Schwefelsäure und 2·5 Th. Kaliumdichromat (**Emmerling** und **Lengyel**):

$$2\,CHCl_3 + 4\,H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7 = 2\,COCl_2 + Cl_2 + 5\,H_2O + K_2\,\text{Ꞓr}(SO_4)_4.$$

Das nach seiner Bildungsweise auch **Phosgengas** (φῶς Licht, γεννάω erzeugen) genannte Gas ist farblos, riecht unangenehm erstickend, hat 3·46 spec. Gew., wird durch Abkühlung zu einer wasserhellen, bei 8° siedenden Flüssigkeit condensirt. Es zersetzt sich mit Wasser zu Wasserstoffchlorid und Kohlendioxyd ($COCl_2 + H_2O = 2\,HCl + CO_2$), giebt mit Ammoniak in Berührung Harnstoff und Ammoniumchlorid ($COCl_2 + 4\,NH_3 = CO(NH_2)_2 + 2\,NH_4Cl$).

2) **Kohlenoxysulfid** (Carbonylsulfid), COS, ein von **Than** 1867 entdecktes Gas, das in einigen vulkanischen Gasen und einigen ungarischen Schwefelwässern vorkommt, entsteht, wenn überschüssiger Schwefeldampf mit Kohlenoxydgas gleichzeitig durch schwach rothglühende Porcellanröhren geht, nach **Armstrong** wenn eine Mischung von gleichen Molekülen Kohlenstoffsulfid und Schwefeltrioxyd erwärmt wird ($CS_2 + SO_3 = COS + SO_2 + S$), ferner beim Einwirken von mässig concentrirter Schwefelsäure (5 Vol. Säure und 4 Vol. Wasser) auf Kaliumsulfocyanat (Rhodankalium):

$$SK.CN + 2H_2SO_4 + H_2O = COS + KHSO_4 + NH_4.HSO_4.$$

Farbloses, aromatisch und nach Wasserstoffsulfid riechendes Gas von 2·1046 spec. Gew., das schwach sauer reagirt, sehr leicht zu entzünden ist, mit blauer Flamme zu Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd verbrennt, mit 1·5 Vol. Sauerstoff gemengt beim Entzünden mit Knall explodirt. Langsam zersetzt es sich mit Wasser, reichlich löst es sich unter Zersetzung in Kaliumhydroxydlösung:

$$COS + H_2O = CO_2 + H_2S.$$
$$COS + 4KOH = K_2CO_3 + K_2S + 2H_2O.$$

Seine Gegenwart ist durch den Nachweis von Wasserstoffsulfid, resp. Kaliumsulfid in jenen Lösungen bewiesen.

Kohlendioxyd, CO_2, $=$ $O.CO$. Dieses gewöhnlich Kohlensäure genannte Gas, welches bereits 1597 von Libavius in säuerlichen Mineralwässern beobachtet war, erst in der Mitte des 17. Jahrhunderts von van Helmont als eigenthümliche Luftart, als „gas sylvestre“ von atmosphärischer Luft unterschieden wurde, hatte Letzterer beim Einwirken von Säuren auf erdige Stoffe erhalten, als Producte der Verbrennung von Kohlen, der Gährung und Fäulniss organischer Substanzen erkannt, im Mineralwasser von Spaa, sowie in der Hundsgrotte bei Neapel aufgefunden. Obgleich F. Hoffmann saure Eigenschaften an dem von ihm „spiritus mineralis“ genannten Gase erkannt hatte, wurde es doch als unreine Luft angesehen, bis es Black 1757 aus den sog. milden Alkalien (Alkalicarbonaten) mit Säuren ausschied, das Gas darin fixirt annehmen musste und abermals auf die Verschiedenheit seiner „fixen Luft“ von atmosphärischer Luft hinwies. Nun nannte es Bergmann wegen seiner sauren Eigenschaften, sowie seines Vorkommens in der Luft „Luftsäure“, seine chemischen Eigenschaften, namentlich seine Zusammensetzung lehrte erst Lavoisier kennen, als er sonst beim Erhitzen nur Sauerstoff gebendes Quecksilberoxyd mit Kohle zusammen erhitzte und dabei fixe Luft erhielt, die folglich eine Sauerstoffverbindung des Kohlenstoffs sein musste.

Kohlendioxyd ist sehr verbreitet in der Natur. Ueber sein Vorkommen in der Luft s. S. 689; obgleich durch die Respirationsgase der Menschen und Thiere, sowie durch Verbrennung, Fäulniss und Verwesung organischer Stoffe immer von Neuem Kohlendioxydgas erzeugt wird, nimmt doch der Gehalt der Luft an diesem Gase nicht zu, sondern bleibt constant, weil, wie schon Saussure erkannte, Pflanzen durch ihre Blätter es aufnehmen, im Licht zersetzen, Sauerstoff wieder aushauchen, Kohlenstoff zu ihrem Aufbau verbrauchen. Kohlendioxyd ist im Boden verbreitet, durch Verwesung und Fäulniss organischer Stoffe entstanden, ist öfter in Bergwerken, alten Brunnen, im Quellwasser, oft in bedeutender Menge in gewissen Mineralwässern, den sogenannten Säuerlingen (Karlsbader, Franzensbader, Driburger, Pyrmonter Mineralwasser) enthalten, tritt in vulcanischen Gegenden aus dem Boden, so aus alten Kraterspalten in der Eifel, bei Brohl im Rheinthal; angehäuft ist es im Giftthal des Hochlandes von Diëng auf Java, im unteren Theil der Hundsgrotte bei Neapel, die davon ihren Namen hat, dass Hunde in der am Boden befindlichen kohlendioxydreichen, daher specifisch schweren Luft (61·5—71 Vol.procente Kohlendioxyd) ersticken, Menschen im oberen Theil der Grotte in reiner Luft athmen und leben können.

Sehr verbreitet, oft in ausgedehnten Lagern auftretend, sind Carbonate, Salze der dem Kohlendioxyd entsprechenden Kohlensäure: Calciumcarbonat, $CaCO_3$, das krystallisirt als Kalkspath und Arragonit, in krystallinischen Massen als Marmor, in derben Massen oft mächtige Schichten und Lager bildend als Muschelkalk und Kreide vorkommt; Dolomit, Braunspath, $CaMg(CO_3)_2$; Magnesit, $MgCO_3$; Spatheisenstein, $(FeMnCaMg)CO_3$; Witherit, $BaCO_3$; Strontianit, $SrCO_3$. Calciumcarbonat ist der Hauptbestandtheil von Eierschalen, Muschelschalen, ist auch bis 7 Procent in den Knochen enthalten.

Es entsteht Kohlendioxyd beim Verbrennen von Kohlenstoff oder organischen Substanzen bei genügendem Luftzutritt (S. 716): Diamant giebt nur Kohlendioxyd, sein Volumen ist dem des verbrauchten Sauerstoffs gleich; Stein- und Braunkohlen geben hauptsächlich Kohlendioxyd; Petroleum, Terpentinöl, Fette, Harze, Zucker, Holz, und ähnliche Stoffe geben nebenbei Wasser, stickstoffhaltige organische Substanzen zugleich Stickstoff oder Sauerstoffverbindungen desselben, schwefelhaltige zugleich Schwedioxyd. Aber auch ohne Temperaturerhöhung liefern organische Substanzen Kohlendioxyd, es tritt bei gewissen Gährungen, z. B. beim Einwirken von Weinhefe auf Traubenzuckerlösungen, beim Gähren des Brotteigs auf, ist unter den Respirationsgasen der Menschen und Thiere. Eine Oxydation des Kohlenstoffs zu Dioxyd kann durch Einwirkung oxydirend wirkender Stoffe auf

Kohle und organische Körper erreicht werden: Chromtrioxyd oxydirt Kohle und den Kohlenstoff aller organischen Substanzen, heisse concentrirte Schwefelsäure giebt mit Holzkohle und vielen organischen Substanzen Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd, und bei der reducirenden Wirkung glühender Kohle giebt sie beim Zusammentreffen mit Metalloxyden (CuO, MnO_2) oder Metall-Sulfaten ($Na_2SO_4, CaSO_4$) Kohlendioxyd.

Um Kohlendioxydgas zu gewinnen, werden entweder Carbonate mit Säuren zersetzt, auch wohl nur geglühet, oder es werden Kohlen oder organische kohlenstoffreiche Stoffe verbrannt; soll es rein sein, so ist der erste Weg der beste.

Man kann jedes Carbonat mit fast jeder Säure zersetzen, gewöhnlich nimmt man aber als billigstes und zugänglichstes Calciumcarbonat und zersetzt es mit Salz- oder Schwefelsäure:

$$CaCO_3 + 2\,HCl = CO_2 + CaCl_2 + H_2O.$$
$$CaCO_3 + H_2SO_4 = CO_2 + CaSO_4 + H_2O.$$

Man bringt Marmor in nussgrossen Stücken, oder Kreide in einen mit Gasleitungs- und Trichterrohr versehenen Glaskolben, giesst mit 2 Th. Wasser verdünnte rohe Salzsäure in kleinen Portionen hinzu, leitet das ohne Erwärmen der Mischung sich entwickelnde Dioxydgas durch Wasser oder wässrige Natriumhydrocarbonatlösung, damit beigemengtes Wasserstoffchloridgas im Wasser oder in der Salzlösung gelöst zurückbleibt, und sammelt es nun über Wasser unter einer Glasglocke auf. Sehr gut ist zur Kohlendioxydgasentwickelung der für Wasserstoffsulfidentwickelung empfohlene Kipp'sche Apparat (S. 377) zu verwenden, namentlich wenn es gilt, einen anhaltenden und constanten Strom von Kohlendioxyd zu erhalten. Soll trocknes Gas gewonnen werden, so lässt man es durch Cylinder treten, in denen sich mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtete Bimsteinstücke befinden, oder durch Schwefelsäure in Woulff'schen Flaschen selbst, und sammelt es so von Wasser befreiet über Quecksilber unter Glasglocken, oder leitet es bis auf den Boden eines trocknen Cylinders, der bald mit Dioxydgas gefüllt sein wird, weil es specifisch schwerer als Luft ist, diese also verdrängt.

Da das aus Kreide entwickelte Kohlendioxydgas oft etwas nach organischen Substanzen riecht, die in der Kreide selten ganz fehlen, so empfiehlt es sich zur Gewinnung eines reinen Kohlendioxyds die Kreide vor ihrer Zersetzung gelinde zu erhitzen, wobei ihre organischen Beimischungen zerstört werden, Kohlendioxyd aber nicht entweicht.

Chemisch reines Kohlendioxyd ist durch Zersetzung von Natriumhydrocarbonat mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) in einem mit Waschflasche verbundenen Gasentwicklungsapparat zu gewinnen:

$$\underbrace{NaHCO_3}_{84} + \underbrace{H_2SO_4}_{98} = \underbrace{CO_2}_{44} + NaHSO_4 + H_2O.$$

Zum technischen Gebrauch stellt man Kohlendioxydgas auch aus Kreide und mässig concentrirter Schwefelsäure in thönernen oder bleiernen Apparaten dar, oder verwendet, namentlich zur Mineralwasserfabrikation, statt der Kreide den reineren Magnesit, der seltener als Kreide organische Stoffe enthält, also sicherer reines Gas giebt. Doch muss auch solches Gas mehrere Male durch Wasser gewaschen, auch wohl durch eine gemischte Lösung von Eisenvitriol und Natriumhydrocarbonat geleitet werden, in der also Eisenoxydulcarbonat enthalten ist, das dem Gase eine öfter darin vorkommende Spur Wasserstoffsulfid entzieht unter Bildung von Eisensulfür.

Kann Kohlendioxyd Verwendung finden, wenn ihm indifferente Gase, z. B. Luft beigemischt sind, z. B. in der Bleiweissfabrication, zur Reinigung von Zuckersäften von Kalk, so ist das beim Kalkbrennen auftretende Gas zu brauchen. Kalksteine sind mehr oder weniger reines Calciumcarbonat, sie geben beim Glühen Kohlendioxyd ab, werden zu Kalk; das entwickelte Dioxyd entweicht mit Luft und den Feuergasen gemengt, enthält durchschnittlich 30 Procent Kohlendioxyd, namentlich aber bei Verwendung von Steinkohlen auch Schwefeldioxyd, und muss daher mit Wasser gut gewaschen werden, ehe es Verwendung finden kann. Solches Gas gewinnt man auch direct beim Verbrennen von Kohks und Holzkohlen in den Feuerungsgasen; sie werden durch Saugpumpen aus dem Ofen gezogen, gehen zunächst durch einen grossen mit Kalksteinstücken gefüllten Raum, in dem sich Flugstaub absetzt, dann durch einen halb mit Wasser, ganz mit feucht zu haltenden Kalksteinstücken gefüllten eisernen Cylinder, in dem jede Spur von Schwefeldioxyd zurückgehalten wird.

Kohlendioxyd ist ein farbloses, stechend riechendes, prickelnd säuerlich schmeckendes Gas von 1·5241 spec. Gew. (Regnault), welches nur feucht Lackmuspapier vorübergehend weinroth färbt, nicht zu entzünden ist, die Verbrennung anderer Körper nicht unterhält. Es ist nicht athembar, wirkt jedoch mit einer grösseren Menge Luft gemengt auf den Thierorganismus nicht giftig. Dass aber schon Luft mit 5 Volumprocenten Kohlendioxyd beim Einathmen auf Menschen und Thiere schädlich wirkt, dass sie in kohlendioxydreicherer Luft ersticken, wird durch den Mangel an Sauerstoff sowie dadurch bedingt, dass eingeathmete kohlendioxydreiche Luft nicht rasch genug aus kohlendioxydhaltigem venösen Blut das Kohlendioxyd zu entfernen vermag. Die tödtliche Wirkung des Kohlendioxyds beruhet also auf ganz anderen Ursachen als die des Kohlenoxyds. Uebrigens ist in Räumen, in denen viele Menschen athmen, wohl seltener ein zu grosser Gehalt der Luft an Kohlendioxyd Ursache eines darin empfundenen drückenden Gefühls, sondern vielmehr ihr Gehalt an ausgeathmeten organischen Auswurfstoffen des menschlichen Organismus, die eingeathmet schädlich wirken.

Durch Abkühlung oder Druck ist Kohlendioxydgas zu einer Flüssigkeit zu verdichten; das hat zuerst 1823 Faraday im Kleinen, Thilorier 1835 in einem besonderen Apparat im Grossen ausgeführt. Man verwendet jetzt meistens einen von Natterer construirten Apparat, in dem die Verdichtung des aus Natriumhydrocarbonat mittelst verdünnter Schwefelsäure entwickelten Kohlendioxyds in einer schmiedeeisernen Flasche durch Druckpumpe erfolgt. Das Gas verdichtet sich bei 0° unter einem Druck von 38·5 Atmosphären, mit steigender Temperatur für je 1° bei um 1 Atm. vermehrtem Druck, bis zu 30·9°, über die hinaus es nicht mehr flüssig wird.

Flüssiges Kohlendioxyd, soll nach Simmler in Hohlräumen verschiedener Mineralien vorgekommen sein, ist wasserhell, dünnflüssig, hat 0·947 spec. Gew. bei 0° (Andréeff), bei 0° eine Spannung von 38·5 Atmosphären, siedet bei — 78·2° bei normalem Barometerstand, röthet trocknes Lackmuspapier nicht. Bei raschem Verdampfen bindet es so viel Wärme, dass ein Theil desselben fest wird. Festes Kohlendioxyd fällt in weissen, schneeähnlichen Flocken nieder, wenn flüssiges aus einer feinen Oeffnung ausströmt; es vergast nicht so rasch wie flüssiges, weil es kälter als dieses ist (— 95°), ist stets mit einer Gasschicht umgeben, so dass man auf der Hand seine Kälte gar nicht fühlt, wird es aber auf die Hand gedrückt, so tritt dieses Gefühl ein und eine einem Brandfleck ähnliche Stelle entsteht. Festes Kohlendioxyd schmilzt bei — 65° (Mitchell), mit Aether gemischt unter eine Luftpumpe gebracht sinkt seine Temperatur auf — 110°, bei der Weingeist dickflüssig wird.

Beim Erhitzen auf 1200 bis 1300° zerfällt Kohlendioxyd in Kohlenoxyd und Sauerstoff, beim Ueberleiten über glühende Kohlen wird es ganz zu Kohlenoxyd reducirt, und durch solche Substanzen, deren Verwandtschaft zum Sauerstoff grösser als die des Kohlenstoffs ist, wird dieser abgeschieden, z. B. beim Ueberleiten des Gases über erhitztes Natrium oder Kalium ($3\,CO_2 + 2\,Na_2 = 2\,Na_2CO_3 + C$). Kommt es dagegen mit Kaliumamalgam oder Natrium bei 360° zusammen, so entsteht Alkalioxalat, oder feucht mit Natrium, so entsteht Natriumformiat:

$$2\,CO_2 + Na_2 = Na_2C_2O_4.$$

$$2\,CO_2 + Na_2 + H_2O = NaCHO_2 + NaHCO_3.$$

In Wasser löst sich Kohlendioxyd auf, mehr noch in Weingeist; nach Bunsen und Pauli nimmt bei 760 mm Barometerstand auf

1 Vol. Wasser bei 0° = 1·7967 Vol. Kohlendioxyd
5° = 1·4497 „ „
10° = 1·1847 „ „
15° = 1·0020 „ „
20° = 0·9014 „ „

Die sauer reagirende wässrige Lösung ist anfangs eine mechanische Lösung des Gases, enthält aber nach einiger Zeit die nicht zu isolirende

Kohlensäure (Carboxylsäure), H_2CO_3, $= (OH)_2CO$, die sich so leicht in Kohlendioxyd und Wasser zersetzt, dass mit der wässrigen Lösung geröthetes Lackmuspapier schon beim Trocknen an der Luft wieder blau wird.

Sie bildet als zweibasische Säure saure und neutrale Salze, Hydrocarbonate und Carbonate. Beim Einwirken von Kohlendioxyd auf Lösungen der Hydroxyde der Alkali- und Erdalkalimetalle entstehen erst neutrale, dann saure Salze, von denen die der Alkalimetalle beide, doch nur die sauren der Erdalkalimetalle in Wasser löslich sind, die neutralen Salze der letzteren sich in kohlensäurehaltigem Wasser als saure Salze lösen. Alkalicarbonate entstehen aber auch beim Glühen der Alkalisalze vieler organischer Säuren, aus Kaliumhydrotartrat (Weinstein) wird Kaliumcarbonat; doch nur diese können so entstehen, da die Carbonate der übrigen Metalle in Glühhitze Kohlendioxyd verlieren. Die Carbonate aller übrigen Metalle endlich entstehen durch wechselseitige Zersetzung von Metallsalzen und Alkalicarbonatlösung, sie sind in Wasser unlöslich.

Die Kohlensäure ist eine starke Säure, insofern sie wenigstens aus ihren Alkalisalzen selbst in Glühhitze nicht auszutreiben ist, beim Einleiten von Kohlendioxydgas in wässrige Natriumchloridlösung oder Bleichloridlösung sogar etwas freie Salzsäure entsteht, im ersteren Falle Natriumhydrocarbonat gelöst bleibt, im letzteren Bleichloridcarbonat gefällt wird (H. Müller):

$$CO_2 + NaCl + H_2O = NaHCO_3 + HCl;$$
$$CO_2 + 2PbCl_2 + H_2O = Pb_2Cl_2(CO_3) + 2HCl;$$

sie ist aber auch eine schwache Säure, insofern sie durch fast jede andere Säure aus ihren Verbindungen als Kohlendioxyd ausgetrieben wird.

Zu erkennen ist freies Kohlendioxydgas daran, dass es feuchtes Lackmuspapier vorübergehend weinroth färbt, in Kalk- oder Barytwasser eingeleitet unter Ausscheidung von Carbonaten weisse Trübung verursacht, dass diese Trübung bei längerem Einleiten wieder verschwindet, weil lösliche Hydrocarbonate entstehen, und solche Lösung beim Erhitzen abermals trübe wird, weil aus den Hydrocarbonaten unter Verlust von Kohlendioxyd wieder Carbonate entstehen.

Zu bestimmen ist die Menge des Kohlendioxyds in verschiedener Weise, je nachdem es frei, oder gebunden vorkommt:

Ist es in Gasgemengen, welche weiter keine von Kaliumhydroxyd absorbirt werdende Gase enthalten, so wird ein Theil derselben in einer calibrirten Messröhre über Quecksilber gesammelt, mittelst einer hinein gesteckten Calciumchloridkugel ausgetrocknet, und nach Herausnahme derselben das trockne Gasvolumen genau gemessen. Dann wird eine an einem Platindraht angeschmolzene, an der Oberfläche eben etwas feucht gewordene Kaliumhydroxydkugel in das Gas gebracht und darin gelassen, bis sein Volumen nicht mehr abnimmt und dieses nach dem Herausnehmen der Kugel gemessen. Wird das ursprüngliche und das zurückgebliebene Gasvolumen auf 0° und 760 mm Barometerstand reducirt (S. 27), so ergiebt die Differenz das Volumen Kohlendioxyd, welches in dem angewandten Gasvolumen enthalten war; darnach sind die Volumprocente des Kohlendioxyds, und auch die Gewichtsprocente desselben zu berechnen unter

Berücksichtigung, dass 1 cbcm Kohlendioxyd bei 0° und 760 mm Druck 0·0019666 g. wiegt.

Die Bestimmung des Kohlendioxyds in der Luft ist nach einer von Pettenkofer (F. Schulze) angegebenen Methode auszuführen, die sich darauf gründet, dass Kohlendioxyd mit Barytwasser unlösliches Bariumcarbonat bildet, dadurch sich dessen Neutralisationsvermögen für Oxalsäurelösung vermindert:

$$\underbrace{CO_2}_{\substack{44\\(1)}} + \underbrace{Ba(OH)_2}_{\substack{171\\(3{\cdot}886)}} = BaCO_3 + H_2O;$$

$$\underbrace{H_2C_2O_4,\ 2H_2O}_{\substack{126\\(2{\cdot}8636)}} + \underbrace{Ba(OH)_2}_{\substack{171\\(3{\cdot}886)}} = BaC_2O_4 + 4H_2O.$$

Es werden 2·8636 g krystallisirte Oxalsäure mit Wasser zu 1 l gelöst, 1 cbcm = 0·001 g CO_2; ferner wird eine wässrige Lösung von Bariumhydroxyd dargestellt, von der 1 cbcm = 1 cbcm der Oxalsäurelösung neutralisirt, also 0·001 g CO_2 entspricht.

Die zu prüfende Luft wird in eine genau ausgemessene weisse 4-Literflasche mittelst eines Blasebalgs hineingeblasen, ihre Oeffnung mit einer dünnen Kautschukplatte verbunden, Temperatur und Barometerstand notirt, darauf die Kautschukplatte mit der Ablaufspitze einer Bürette durchstochen, und aus dieser 10 cbcm Barytwasser hineingelassen. Dann wird über die durchbohrte Kautschukplatte eine zweite unversehrte gebunden, und die Flasche unter öfterem Schütteln 12—24 Stunden stehen gelassen, wonach alles Kohlendioxyd der Luft in Bariumcarbonat verwandelt sein wird. Nun wird die obere Kautschukplatte wieder abgenommen, durch die Oeffnung der unteren aber werden mittelst eines Trichterrohrs 2—3 Tropfen Curcumatinctur, und zur Verdünnung des Inhalts, sowie zum Abspülen der Flaschenwandung etwa 25 cbcm heisses Wasser zugegossen. Endlich aber wird zur Bestimmung des noch gelöst gebliebenen Bariumhydroxyds aus der durch die Oeffnung der Kautschukplatte gesteckten Spitze einer Bürette so lange von der Oxalsäurelösung zugetropft, bis die Mischung bei gutem Umschütteln nicht mehr braun erscheint, der Bariumhydroxydüberschuss also durch Oxalsäure gesättigt ist. Die verbrauchten cbcm Oxalsäurelösung werden von 10 cbcm Barytwasser abgezogen, es bleibt die Menge des letzteren, welche durch das vorhanden gewesene Kohlendioxyd gesättigt ist.. Dieses Kohlendioxyd muss auf das angewandte Luftvolumen bei 0° und 760 mm Barometerstand berechnet werden.

Sind 4 l Luft bei 15° und 752 mm Barometerstand in die Flasche gebracht, dazu 10 cbcm Barytwasser gesetzt, so beträgt das Luftvolumen 1 l ÷ 10 cbcm = 3·99 l. Diese sind aber nach der Gleichung

$$3{\cdot}99\,\frac{752}{760}\cdot\frac{273}{273+15} = 3{\cdot}7369\ 1$$

bei 0° und 760 mm Barometerstand (S. 27).

Wurden nun z. B. 7·8 cbcm Oxalsäurelösung verbraucht, also 10 ÷ 7·8 = 2·2 cbcm Barytwasser durch Kohlendioxyd gesättigt, so entsprechen diese 2·2 × 0·001 = 0·0022 g Kohlendioxyd, welche in 3·7369 l Luft enthalten waren.

Da 1 l = 1000 cbcm CO_2 bei 0° und 760 mm Druck 1·9666 g wiegt, so nehmen 0·0022 g CO_2 den Raum von 1·118 cbcm ein nach der Gleichung 1·9666 : 0·0022 = 1000 : 1·118; und da diese in 3·7369 l = 3736·9 cbcm Luft enthalten sind, so enthält die Luft 0·0299 Volumprocente Kohlendioxyd nach der Gleichung 3736·9 : 100 = 1·118 : 0·0299.

Da 1 l Luft bei 0° und 760 mm Druck 1·2932 g wiegt, so wiegen 3·7369 l = 4·8355 g nach der Gleichung 1 : 3·7369 = 1·2932 : 4·8355; und da diese 0·0022 g CO_2 enthalten, so enthält die Luft 0·0455 Gewichtsprocente Kohlendioxyd nach der Gleichung 4·8355 : 100 = 0·0022 : 0·0455.

Die Bestimmung von freiem und halbgebundenem, d. h. mit Carbonaten zu Hydrocarbonaten verbundenem Kohlendioxyd in Lösungen s. S. 327, ebenso die Bestimmung von ganz gebundenem, d. h. in Carbonaten enthaltenem Kohlendioxyd in Lösungen s. S. 328. Ist halb und ganz gebundenes, d. h. in Hydrocarbonaten und Carbonaten enthaltenes Kohlendioxyd in Lösungen zu bestimmen, so wird eine gewogene Menge derselben erst zur Umwandlung der Hydrocarbonate in Carbonate mit etwas Ammoniak vermischt, darauf mit Calciumchlorid vermischt und die Mischung zum Sieden erhitzt, wobei alles Kohlendioxyd als Calciumcarbonat gefällt wird. In diesem ist wie S. 329 angegeben das Kohlendioxyd durch Lösen in Salzsäure u. s. w. zu bestimmen, oder in folgender Weise: Es wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, darauf mit dem Filter in denselben Glaskolben gebracht, in dem es gefällt war und mit einer gemessenen Menge überschüssiger Normalsalzsäure übergossen; die Mischung wird darauf zur vollständigen Austreibung des Kohlendioxyds erwärmt. Mit Wasser verdünnt wird nun die saure, mit Lackmuslösung eben roth gefärbte Lösung mit Normalammoniaklösung bis zur eintretenden und bleibenden Blaufärbung der Mischung versetzt, aus der dazu verbrauchten Ammoniaklösung auf die Menge des zur Lösung des Calciumcarbonats verbrauchten Salzsäure und aus dieser auf die Menge des vorhanden gewesenen Kohlendioxyds geschlossen.

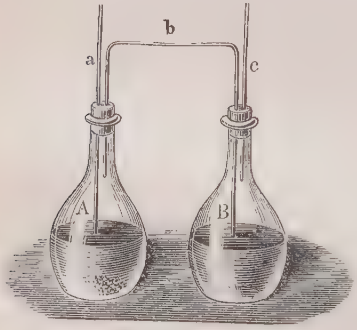
1 cbcm Normalsalzsäure = 0·0365 g HCl; 1 cbcm Normalammoniaklösung = 0·017 g NH_3; beide entsprechen einander, und = 0·022 g CO_2. Brauchte die Lösung des von 1 g Salz gelieferten Calciumcarbonats in 30 cbcm Normalsalzsäure noch 7 cbcm Normalammoniaklösung zur Neutralisation, so sind 30 ÷ 7 = 23 cbcm der ersteren verbraucht, die 23 × 0·022 = 0·506 g CO_2 entsprechen. Da diese von 1 g Salz geliefert waren, so enthielt es 50·6 Gew.-Proc. Kohlendioxyd nach der Gleichung 1 : 100 = 0·506 : 50·6, und es gab 1 g Salz 257·3 cbcm Kohlendioxyd bei 0° und 760 mm Druck nach der Gleichung 1·9666 : 0·506 = 1000 : 257·3 (s. oben).

Natürlich ist in der angegebenen Weise nur das als Carbonat in Lösung befindliche Kohlendioxyd zu bestimmen.

Um Kohlendioxyd in in Wasser unlöslichen Verbindungen zu bestimmen wird eine gewogene Menge derselben mit etwas Wasser in einen Glaskolben gebracht, dieser mit einem Kork verschlossen, in dem das eine Knie eines zweischenkligen Gasleitungsrohrs und ein bis in das Wasser tauchendes Trichterrohr stecken; das andere Knie des Gasleitungsrohrs geht durch den Kork eines zweiten Glaskolbens und endigt eben über der Oberfläche darin befindlicher, genau gemessener Normalammoniaklösung. Ausserdem steckt im Kork des zweiten Glaskolbens ein mit Glasstückchen gefülltes Glasrohr, durch welches die Ammoniaklösung unter Nachspülen mit Wasser eingegossen wird. Durch das Trichterrohr wird nun tropfenweis verdünnte Schwefelsäure zum Inhalt des ersten Glaskolbens gesetzt, bis er stark sauer ist; das frei werdende Kohlendioxyd tritt in den zweiten Glaskolben und wird hier von der Ammoniaklösung absorbirt. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung wird der Entwicklungskolben noch erwärmt und endlich mittelst eines Aspirators langsam etwa das dreifache Volumen des Apparates Luft durch denselben gesogen, um die letzten Spuren Kohlendioxyd noch in die Ammoniaklösung überzuführen. Die Menge des von dieser aufgenommenen Kohlendioxyds ist nach der Menge von Normalsalzsäure zu berechnen, welche die angewandte Menge Normalammoniaklösung hinterher noch zu ihrer Neutralisation bedarf (s. oben).

Die Bestimmung des Kohlendioxyds kann namentlich in Salzen, welche sich in Schwefelsäure lösen, aus dem nach dem Austreiben des Kohlendioxyds durch Schwefelsäure entstandenen Gewichtsverlust ermittelt werden (Will und Fresenius). Dazu dient folgender Apparat, Fig. 145.

Fig. 145.

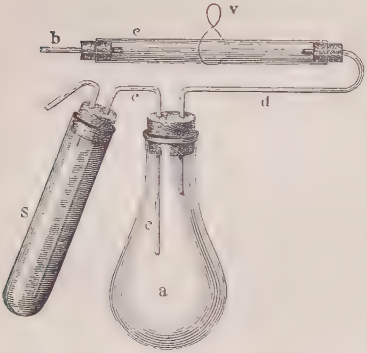


Die dünnwandigen Glaskölbchen *A B* von je etwa 50 cbcm Rauminhalt sind mit doppelt durchbohrten Körken verschlossen, die Glasröhren *a c* an beiden Enden offen; *a* geht bis nahe auf den Boden von *A*. *A* und *B* sind durch die Glasröhre *b* verbunden, die etwa 1 cm tief unter dem Kork in *A* abgeschnitten ist, in *B* bis auf den Boden reicht. *B* ist zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt; in *A* wird eine genau gewogene Menge, etwa 1 g des Carbonats gebracht und mit etwa 15 cbcm Wasser übergossen, darauf das Röhrchen *a* mit einem Wachskügelchen verschlossen und der ganze Apparat genau gewogen. Saugt man bei *c*, so wird die Luft im Apparat soweit verdünnt, dass Luftbläschen aus *A* durch die Schwefelsäure in *B* gehen; saugt man nicht mehr, so wird der Luftdruck in *A* wieder hergestellt, dabei eine entsprechende Menge Schwefelsäure von *B* nach *A* steigen. Sogleich entwickelt sich hier Kohlendioxydgas, entweicht durch *b* durch die Schwefelsäure in *B*, wird durch letztere gleich getrocknet und entweicht durch *c* ins Freie. Nun saugt man beim Nachlassen der Kohlendioxydentwicklung wieder bei *c*, lässt wieder etwas Schwefelsäure nach *A* übertreten und wiederholt dieses so oft, bis schliesslich durch die letzte Schwefelsäure keine neue Gasentwicklung mehr eintritt. Nun ist aber in *A*, ebenso in seiner Lösung noch Kohlendioxyd enthalten; um es auszutreiben entfernt man das Wachskügelchen von *a*, legt es bei Seite, saugt unter gelindem Erwärmen des Kolbens *A* bei *c* durch den Apparat Luft hindurch, bis alles Kohlendioxyd aus dem Apparat entfernt, etwa 1 l Luft hindurch gesogen ist.

Nach dem vollständigen Erkalten setzt man das Wachskügelchen wieder auf die Röhre *a*, wägt den ganzen Apparat, und berechnet die Gewichtsdifferenz zwischen der ersten und dieser Wägung als Menge des Kohlendioxyds in der angewandten Menge Carbonat.

Ein ähnlicher Apparat ist von Rose construirt, Fig. 146. Das Zersetzungskölbchen *a* ist durch das Röhrchen *c* mit dem mit Schwefelsäure gefüllten Röhrchen *s* verbunden, das Röhrchen *d* verbindet *a* mit einem Calciumchloridröhrchen *e*, eine Platinschlinge *v* dient zum Anhängen des Apparates an die Waage. Nachdem die abgewogene Substanz im Kölbchen *a* mit etwas Wasser übergossen ist, stellt man den Apparat zusammen, wägt ihn, lässt durch vorsichtiges Saugen bei *b* Schwefelsäure tropfenweis von *s* nach *a* übertreten, verfährt sonst wie mit dem vorigen Apparat.

Fig. 146.



Sind neben Carbonaten in der zu prüfenden Substanz auch Sulfide, Sulfite, Thiosulfate, welche mit Schwefelsäure Wasserstoffsulfid und Schwefeldioxyd entwickeln würden, so müssen bei Ausführung der Kohlendioxydbestimmung in jenen Apparaten in den Entwicklungskolben gleich mit der abgewogenen Substanz einige Krystalle von neutralem Kaliumchromat gebracht werden, dessen Chromsäure Wasserstoffsulfid zersetzen und Schwefeldioxyd oxydiren würde. Zur Kohlendioxydbestimmung in Carbonaten, welche mit Schwefelsäure in Wasser unlösliche Sulfate bilden, wird statt der Schwefelsäure besser Salzsäure genommen, dazu dann der Apparat Fig. 146 verwendet, in dem das Trocknen des Gases und die Absorption des Wasserdampfs durch Calciumchlorid erfolgt, denn leicht wird solches Carbonat durch Schwefelsäure nicht ganz zersetzt, weil ausscheidendes Sulfat es theilweis umhüllt.

Mit Schwefel. Kohlenstoff verbindet sich mit Schwefel nur in einem Verhältniss zu einem Sulfid, dem Anhydrid einer gleichfalls bekannten Sulfosäure:

CS_2 Kohlenstoffsulfid. H_2CS_3 Sulfokohlensäure.

Kohlenstoffsulfid, CS_2, = S.CS, ist 1796 von Lampadius beim Erhitzen eines Gemenges von Schwefelkies und Kohle, von Clément und Désormes 1802 direct beim Einwirken von Schwefeldampf auf glühende Kohlen erhalten, von Letzteren als Verbindung beider Elemente angesehen, was Vauquelin und Thénard 1812 durch Untersuchung seiner Zersetzung bestätigten. In der Pharm. germ. ist es aufgenommen als

Carbonum sulfuratum, Schwefelkohlenstoff (Alcohol sulfuris), wird fabrikmässig dargestellt. Seine Fabrikation, welche zuerst 1838 von Schrötter ausgeführt wurde, ist seitdem vielfach verbessert von Parkes, Deiss, Perroncel, Marquardt, Bonière, seine technische Verwendung, namentlich zur Extraction von Fetten, zum Lösen von Kautschuk, zum Reinigen von Guttapercha, hat hauptsächlich durch Parkes, Deiss, Ferrand, Seyfferth und Heyl einen bedeutenden Umfang erreicht.

Die Apparate, welche zur Schwefelkohlenstoffbereitung angewendet werden, bestehen aus 3 bis 4 in einem Ofen senkrecht eingemauerten gusseisernen, cylinderförmigen Retorten von 1 m Durchmesser und 2 m Höhe, von denen jede im Deckel zwei Röhren hat. Die eine derselben reicht bis fast auf den Boden und dient zum Einwerfen von Schwefel in die mit Holzkohlen oder Kohks gefüllte Retorte, die andere gebogene zum Abführen des Schwefelkohlenstoffdampfs in eine Vorlage mit hydraulischem Verschluss, aus der verdichteter, flüssiger Schwefelkohlenstoff in einen darunter befindlichen Raum fliesst und sich hier unter Wasser ansammelt. Mit den Vorlagen sämmtlicher Retorten ist ein Röhrensystem verbunden, durch welches nicht condensirte Gase gehen, zum Theil noch condensirt werden, zum Theil in einen damit verbundenen Raum treten, der mit gelöschtem Kalk gefüllt ist.

Wenn die Retorten glühen, wird allmälig Schwefel in Stücken durch das eine Rohr geworfen, dieses jedes Mal durch einen Lehmpfropfen wieder geschlossen; indem der Schwefel verdampft, verbindet er sich mit der glühenden Kohle. Doch enthält das

Rohdestillat 10 bis 12 Procent Schwefel gelöst, ausserdem, da die Kohlen nicht wasserfrei sind, stets nicht wenig Wasserstoffsulfid und andere gasige, sehr unangenehm riechende schwefelhaltige Stoffe, wenn sie auch zum grösseren Theil durch das erwähnte Röhrensystem in den Kalkraum gelangen und hier zerstört werden.

Zur Reinigung des Rohdestillats genügt selbst mehrmalige Rectification allein nicht, Schwefel wird durch sie wohl entfernt, die flüchtigen, stinkenden Verunreinigungen nicht. Sie müssen durch chemische Agentien zersetzt werden, das geschieht, indem das Rohdestillat vor oder bei der Rectification mit concentrirter Kalilauge zusammen kommt, oder seine Dämpfe durch Lösungen von Eisenoxydul-, Blei- oder Kupfersalzen gehen (Bonière), oder in das Rectificationsgefäss Chlor oder Chlorkalklösung kommt ($H_2S + Ca.OCl.Cl = CaCl_2 + H_2O + S$). Auch wird es wiederholt über Fett (Palmöl) rectificirt, welches seine übelriechenden Stoffe aufnimmt und zurückhält. Rein wird der Schwefelkohlenstoff, wenn er schon wiederholt rectificirt mit Quecksilber geschüttelt (Sidot), oder längere Zeit mit etwa 0·5 Proc. Quecksilberchlorid hingestellt, und dann noch über 2 Proc. weisses Wachs rectificirt wird (Cloëz).

Schwefelkohlenstoff ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende, eigenthümlich ätherartig, nicht unangenehm riechende, aromatisch und kühlend schmeckende Flüssigkeit von 1·265 spec. Gew. bei 15°, die sehr rasch unter Kälteerzeugung verdampft, bei 45·5° siedet, bei etwa 170° sich entzündet und mit blauer Flamme zu Kohlen- und Schwefeldioxyd verbrennt. Wird sein Dampf mit dem dreifachen Volumen Sauerstoff gemengt entzündet, so erfolgt Detonation, mit Stickoxyd gemengt verbrennt der Dampf mit glänzend blauem Licht, dessen chemische Wirkung sehr gross ist. Bei — 110° bleibt er flüssig; wird auf seine Oberfläche ein starker Luftstrom geblasen, so schlägt sich ein Theil des Dampfes als schneeartiges Kohlenstoffsulfid nieder (Warthe). Er wirkt fäulniss- und gährungswidrig, auch giftig, sein Dampf verursacht beim Einathmen Kopfschmerz, Erbrechen, Schwächung der Geistes- und Körperkräfte, namentlich des Gedächtnisses. Ist wenig in Wasser, leicht in Weingeist, Aether, Chloroform löslich, löst selbst reichlich Fette, Harze, Kautschuk, gewöhnlichen Schwefel und Phosphor, Jod, Brom, wird deshalb vielfach in der Technik verwendet zur Extraction von Fett aus gequetschtem Raps, Palmkernen, Oelkuchen, Oliven und Olivenpressrückständen, Wollabfällen u. dgl.

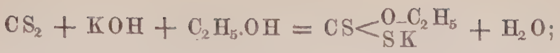
Im Sonnenlicht nimmt der Schwefelkohlenstoff den unangenehmen Geruch des Rohproductes an, wird gelb, enthält Schwefel gelöst und scheidet rothbraunes, polymeres Kohlenmonosulfid $(CS)_n$ aus (Thorpe). Beim Aufbewahren unter Wasser färbt er sich gelblich, es entstehen daraus wenig Schwefelsäure und Kohlensäure, aber im geschlossenen Rohr mit Wasser auf 150° erhitzt entsteht auch Wasserstoffsulfid. Wirkt trocknes Chlor auf ihn sehr lange ein, so entsteht Sulfocarbonylchlorid, $CSCl_2$, das nach Carius auch bei seinem Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in zugeschmolzenen Röhren auf 200° entsteht, eine farblose, stechend riechende, bei 70° siedende Flüssigkeit ist; wird aber sein Dampf zusammen mit Chlor durch ein glühendes Rohr geleitet, so entstehen Kohlenstofftetrachlorid und Schwefeldioxyd (Kolbe):

$$CS_2 + Cl_2 = CSCl_2;$$
$$CS_2 + PCl_5 = CSCl_2 + PSCl_3.$$
$$CS_2 + 4\,Cl_2 = CCl_4 + 2\,SCl_2.$$

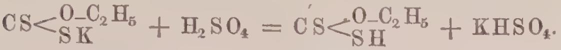
Mit gewissen Metallsulfiden vereinigt sich Schwefelkohlenstoff zu Sulfosalzen, Sulfocarbonaten, die den Carbonaten in ihrer Constitution entsprechen; das Kaliumsulfocarbonat scheidet sich aus concentrirter, wässriger Kaliumsulfidlösung durch Schwefelkohlenstoff als braunes Oel aus, das, neben Schwefelsäure stehend, fest wird. Während aber Carbonate, durch Säuren zersetzt, Kohlendioxydgas und Wasser geben, geben Sulfocarbonate mit Säuren

Sulfokohlensäure, H_2CS_3, $= (SH)_2CS$; sie scheidet sich aus dem Kaliumsalz durch Zusatz von Salzsäure als rothbraunes, widerlich und durchdringend riechendes Oel aus, das sich bei gelindem Erwärmen in Kohlenstoffsulfid und Wasserstoffsulfid zerlegt.

Wird 1 Vol. Schwefelkohlenstoff mit 3 Vol. einer gesättigten weingeistigen Kaliumhydroxydlösung gemischt, so scheidet sich namentlich nach Zusatz von 6 Vol. Aether das Kaliumsalz der Aethyldisulfocarbonsäure oder Xanthogensäure in farblosen, seideglänzenden Nadeln ab; es giebt mit verdünnter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt Xanthogensäure, die ölförmig ist, schon bei 24° in Weingeist und Schwefelkohlenstoff sich zersetzt:



$$CS_2 + KOH + C_2H_5.OH = CS{<}\begin{matrix}O\text{–}C_2H_5\\SK\end{matrix} + H_2O;$$



$$CS{<}\begin{matrix}O\text{–}C_2H_5\\SK\end{matrix} + H_2SO_4 = CS{<}\begin{matrix}O\text{–}C_2H_5\\SH\end{matrix} + KHSO_4.$$

Kaliumsulfcarbonat sowie Kaliumxanthogenat sind zur Vertilgung der Reblaus anzuwenden empfohlen, ihre Wirkung beruht auf ihrer langsamen Zersetzung im Boden durch Wasser und Säuren unter Bildung von Schwefelkohlenstoff.

Zu erkennen ist Schwefelkohlenstoff am Geruch, an seinem Verhalten gegen Triäthylphosphin $(C_2H_5)_3P$, mit dem es eine in rothen Nadeln krystallisirende Verbindung $(C_2H_5)_3P, CS_2$ bildet, dessen ätherische Lösung sich röthet, wenn auch nur Spuren von Schwefelkohlenstoffdampf hindurchgehen (Hofmann). Kommt auch nur eine Spur Schwefelkohlenstoff mit einigen Tropfen einer gesättigten weingeistigen Ammoniaklösung zusammen, so hinterlässt die Mischung beim Verdampfen im Wasserbade unter Entweichen von Ammoniak und Ammoniumsulfid etwas Ammoniumsulfocyanat (Rhodanammonium), dessen wässrige Lösung sich mit einem Tropfen Eisenchloridlösung roth färbt:

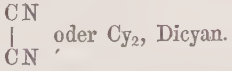
$$2CS_2 + 6NH_3 = 2S\text{–}NH_4.CN + 2NH_4HS,$$
$$\text{oder: } CS_2 + 4NH_3 = S\text{–}NH_4.CN + (NH_4)_2S.$$

Zu prüfen ist Schwefelkohlenstoff auf Farblosigkeit, Geruch, richtigen Siedepunkt, von Verunreinigungen auf Schwefel: Er bleibt beim Verdunsten im Glasschälchen zurück, veranlasst Schwärzung von damit geschütteltem Silberpulver oder Quecksilber wegen Bildung von Metallsulfiden; auf Wasserstoffsulfid (schwefelhaltige Verbindungen): Bei seiner Gegenwart bräunt sich damit geschüttelte wässrige Bleiacetatlösung.

Mit Stickstoff ist nur eine Verbindung des Kohlenstoffs bekannt:

CN oder Cy, Cyan,

ein einwerthiges Radikal, das nur in Verbindungen auftreten kann; das frei vorkommende Cyan ist ein aus zwei Radikalen bestehendes Molekül



$$\begin{matrix}CN\\|\\CN\end{matrix} \text{ oder } Cy_2\text{, Dicyan.}$$

Cyan, CN, kann in Verbindungen in zwei isomeren Modificationen auftreten, je nachdem die freie Valenz dem Kohlenstoff- oder Stickstoffatom angehört:

$$—\overset{''''}{C}\equiv\overset{'''}{N} \quad \text{oder} \quad —\overset{v}{N}\equiv\overset{''''}{C},$$

so z. B. in den Nitrilen und Isonitrilen:

$$\underset{\text{Nitril.}}{C\overset{'}{H}_3—\overset{''''}{C}\equiv\overset{'''}{N}} \qquad \underset{\text{Isonitril.}}{C\overset{'}{H}_3—\overset{v}{N}\equiv\overset{''''}{C}}$$

In seinem chemischen Verhalten gleicht das Cyan den Halogenen, geht wie diese ähnlich constituirte Verbindungen ein, wobei sich natürlich das Molekül Dicyan in zwei Radikale Cyan spaltet, wie das Molekül Chlor in zwei Atome Chlor. Wie man aber das Molekül Chlor nicht Dichlor, sondern Chlor bezeichnet, so nennt man auch das Molekül Dicyan nur einfach Cyan.

Die erste bekannte Cyanverbindung ist das Berlinerblau gewesen, das in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts von Diesbach in Berlin erhalten war, nach Woodward's 1724 gemachten Mittheilungen durch Calciniren eines Gemenges von Potasche und trocknem Blut, Lösen des Rückstandes in Wasser, Mischen der Lösung mit Eisenvitriol und Alaun, und Ausziehen des dadurch entstandenen grünen Niederschlages mit Salzsäure dargestellt wurde. Beim Kochen des Berlinerblaus mit Kalilauge erhielt Macquer unter Abscheidung von „Eisenkalk“ ein Salz, das später Blutlaugensalz genannt wurde; aus ihm gewann Scheele 1782 beim Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure eine flüchtige Verbindung, die in Wasser löslich war, mit Alkali und Eisenvitriol eine blaue Farbe gab und deshalb von ihm Blausäure genannt wurde. Nachdem Berthollet 1787 im Blutlaugensalz Alkali, Blausäure und Eisen aufgefunden hatte, wurde die Blausäure als Verbindung von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff angesehen, 1814 aber von Gay-Lussac als Wasserstoffverbindung eines aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehenden Radikales erkannt, dessen Abscheidung ihm gelang, das er Cyanogène (*κύανος* blau, *γεννάω* erzeugen) nannte.

Cyan und Cyanverbindungen kommen in der Natur nicht vor. Wasserstoffcyanid wird zwar bei der Destillation vieler Pflanzentheile mit Wasser gewonnen, z. B. der bitteren Mandeln, Kirsch-, Pflaumen-, Aprikosen-, Pfirsischkerne, der Kirschlorbeerblätter und anderer Theile von zu den Amygdaleen gehörenden Pflanzen. Allein es entsteht erst bei Gegenwart von Wasser durch Einwirkung völlig cyanfreier Bestandtheile der Pflanzen auf einander unter günstigen Verhältnissen, ist nicht schon fertig gebildet darin enthalten (s. unten). Es bilden sich ferner Cyanverbindungen

wenn Stickstoff oder Luft über ein glühendes Gemenge von Kohle und Potasche geleitet wird ($N_2 + 2C_2 + K_2CO_3 = 2KCN + 3CO$);

wenn stickstoffhaltige organische Stoffe mit Potasche gemengt geglüht werden;

wenn Ammoniak über glühende Kohlen geleitet wird ($2NH_3 + C = NH_4CN + H_2$), oder wenn es in Glühhitze mit Leuchtgas, überhaupt mit Kohlenoxyd oder organischen Verbindungen zusammentrifft ($2NH_3 + CO = NH_4CN + H_2O$);

wenn concentrirte Salpetersäure auf gewisse organische Substanzen (Weingeist, Fette) einwirkt, es tritt zuweilen etwas Wasserstoffcyanid auf; wenn gewisse organische Substanzen (Weinstein) mit Alkalinitraten verpufft werden, wobei Alkalicyanid und -cyanat entstehen können.

Reines Cyangas entsteht beim Erhitzen von Ammoniumoxalat oder Oxamid unter Wasserverlust, oder wenn sie mit Phosphorpentoxyd zusammenkommen, welches das ausscheidende Wasser gleich aufnimmt:

$$(O\text{–}NH_4)_2C_2O_2 = (CN)_2 + 4H_2O;$$
$$(NH_2)_2C_2O_2 = (CN)_2 + 2H_2O;$$

am einfachsten ist es aus solchen Metallcyaniden zu erhalten, die wie Quecksilber- und Silbercyanid beim Glühen in ihre Bestandtheile zerfallen:

$$Hg(CN)_2 = Hg + (CN)_2.$$

Man erhitzt scharf getrocknetes Quecksilbercyanid in einer schwer schmelzbaren gebogenen Glasröhre zum schwachen Rothglühen, lässt die Quecksilberdämpfe in eine gekühlte Vorlage treten und sich hier verdichten, leitet das Cyangas aber aus der Vorlage unter eine mit Quecksilber abgesperrte Glasglocke. Dabei bleibt ein kleiner Theil des Cyans als amorphes braunes Paracyan, eine polymere Cyanverbindung, zurück, die jedoch bei 860° in Dicyan übergeht.

Cyan ist ein farbloses, bittermandelölähnlich, stechend riechendes, giftig wirkendes Gas von 1·806 spec. Gew., das beim Entzünden mit purpurvioletter Flamme zu Kohlendioxyd und Stickstoff verbrennt, unter gewöhnlichem Druck bei — 21° in eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von 0·866 spec. Gew. bei 17°, unter

— 30° in eine feste krystallinische Masse verwandelt wird, die bei — 34·4° schmilzt. Wasser löst sein 4·5faches, Aether sein 5faches, Weingeist sein 23faches Volumen, die Lösungen bräunen sich nach einiger Zeit, scheiden braune Flocken aus (Azulmsäure, Graphit), gelöst sind dann Ammoniumsalze der Oxalsäure, Kohlensäure, ferner Oxamid, Blausäure, Harnstoff; ein geringer Zusatz von Mineralsäuren verhindert diese Zersetzung.

In hoher Temperatur wird Cyan nicht zersetzt, wohl aber durch den elektrischen Flammenbogen; beim Hindurchschlagen des elektrischen Funkens durch eine Mischung von Cyan und Sauerstoff entstehen unter Verpuffung Kohlendioxyd und Stickstoff. Kalium und Natrium verbrennen darin bei gelindem Erwärmen zu Cyaniden, mit Ammoniakgas bildet es Hydrazulmin, $C_4H_6N_6$.

Zu erkennen ist es an seinem Verbrennen mit purpurvioletter Flamme beim Entzünden, auch daran, dass seine Lösung in Kalilauge neben Kaliumcyanid auch Kaliumcyanat enthält [$(CN)_2 + 2\,KOH = KCN + CO.NK + H_2O$], letzteres beim Uebersättigen der Lösung mit Salzsäure Kohlendioxyd und Ammoniak liefert, das Ammoniak aus dieser Lösung beim Uebersättigen mit Kalilauge frei wird. Nachweisung und Bestimmung in Verbindungen s. Wasserstoffcyanid.

Cyan wird in der Pharmacie nicht gebraucht, von pharmaceutisch wichtigen Cyanverbindungen sind zu nennen:

1) Wasserstoffcyanid (Blausäure), $HCN, = HCy$, das einen Bestandtheil zweier viel gebrauchter Präparate ausmacht, aber nicht mehr wie früher in wässriger oder weingeistiger Lösung dispensirt wird. Es ist das Nitril der Ameisensäure, $H—C\equiv N$, da es wie alle Nitrile einmal beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak und das Kaliumsalz der betreffenden Säure, also Kaliumformiat liefert, zum anderen aus dem Ammoniumsalz der Säure, dem Ammoniumformiat bei raschem Erhitzen unter Wasserabgabe entsteht:

$$HCN + KOH + H_2O = KCHO_2 + NH_3;$$
$$NH_4CHO_2 = HCN + 2\,H_2O.$$

Dass seine wässrige Lösung zuerst 1782 von Scheele dargestellt und Blausäure genannt wurde, seine Zusammensetzung erst von Berthollet, später von Gay-Lussac ermittelt wurde, ist schon S. 738 gesagt. Ittner erhielt 1809 durch Zersetzen von Quecksilbercyanid mit Salzsäure gasförmiges, Gay-Lussac

1814 flüssiges Wasserstoffcyanid, indem er das entwickelte Gas durch eine längere, zur einen Hälfte mit Marmor, zur anderen mit Calciumchlorid gefüllte Glasröhre gehen und es durch ersteren von Salzsäure, durch letzteres von Wasser befreit in eine stark abgekühlte Vorlage treten liess, in der es sich verdichtete. Wöhler, Vauquelin, Clarke gaben Vorschriften zu seiner Gewinnung.

Wasserstoffcyanid bildet sich, wenn auf ein Gemenge von Dicyan und Wasserstoff eine dunkle elektrische Entladung einwirkt (Boillot), wenn elektrische Funken durch ein Gemisch von Acetylen und Stickstoff schlagen ($C_2H_2 + N_2 = 2\,HCN$), wodurch seine Darstellung aus den Elementen gelingt, insofern direct aus Kohlenstoff und Wasserstoff Acetylen zu erhalten ist (S. 715) (Berthelot). Es entsteht durch Zersetzung von Metallcyaniden mit Säuren oder Wasserstoffsulfid: In Wasser lösliche Cyanide werden bei gewöhnlicher Temperatur durch jede Säure, unlösliche Cyanide grösstentheils durch concentrirte Salzsäure oder Wasserstoffsulfid, alle Cyanide aber durch Schwefelsäure zersetzt:

$$\begin{aligned} KCN + HCl &= KCl + HCN; \\ Zn(CN)_2 + H_2SO_4 &= ZnSO_4 + 2\,HCN; \\ Hg(CN)_2 + H_2S &= HgS + 2\,HCN. \end{aligned}$$

Es entsteht ferner beim Erwärmen von Kaliumferrocyanür (Blutlaugensalz) mit verdünnter Schwefelsäure, beim Einwirken von Emulsin, einem eiweissartigen, in bitteren und süssen Mandeln vorkommenden Stoff auf das in bitteren Mandeln vorkommende Glucosid Amygdalin unter Wasseraufnahme (Robiquet und Boutron-Charlard) (s. unten).

Zur Darstellung wässriger Blausäure wird Blutlaugensalz mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, und das sich entwickelnde Wasserstoffcyanidgas in gut gekühltes Wasser geleitet:

$$\underbrace{2\,K_4FeCy_6, 3\,H_2O}_{\substack{846 \\ (10)}} + \underbrace{6\,H_2SO_4}_{\substack{588 \\ (7)}} = \underbrace{6\,HCy}_{\substack{162 \\ (1{\cdot}94)}} + 6\,KHSO_4 + 6\,H_2O + K_2Fe.FeCy_6.$$

Wahrscheinlich verläuft der Process in zwei Phasen, es entsteht erst kaliumhaltiger Ferrocyanwasserstoff, der zerlegt sich weiter:

$$\alpha.\quad 2\,K_4FeCy_6 + 6\,H_2SO_4 = 6\,KHSO_4 + 2\,KH_3.FeCy_6,$$
$$\beta.\quad 2\,KH_3.FeCy_6 = 6\,HCy + K_2Fe.FeCy_6.$$

Man gewinnt nach diesen Gleichungen nur die Hälfte des im Blutlaugensalz enthaltenen Cyans als Wasserstoffcyanid, während die andere Hälfte als in Wasser unlösliches Kaliumeisenferrocyanür hinterbleibt. Nach Wöhler's Vorschlage bringt man 10 Th. grob zerkleinertes Blutlaugensalz mit einem erkalteten Gemisch von 7 Th. Schwefelsäure und 14 Th. Wasser in einen Glaskolben, dessen Oeffnung mit einem Kork verschlossen ist. In demselben steckt das eine Ende eines spitzwinklig gebogenen Glasrohrs, das andere Ende desselben ist mit einem Kühlapparat verbunden, dessen etwas gebogenes Ende eben unter die Oberfläche von etwa 50 bis 100 cbcm Wasser taucht, die in einer Vorlage sich befinden. Der Glaskolben wird anfangs im Wasserbade, später über freiem Feuer langsam und so lange erhitzt, bis das Wasser der Vorlage nicht mehr in den Kühlapparat dem Wasserstoffcyanidgas entgegen steigt, der Inhalt des Kolbens einige Zeit gekocht hat, die Wasserstoffcyanidentwicklung dann beendet ist.

Die Zersetzung des Blutlaugensalzes mit verdünnter Schwefelsäure erfolgt erst beim Erwärmen, das Wasserstoffcyanidgas geht namentlich anfangs über und löst sich gleich im vorgelegten Wasser; man sieht, wie in dem aus der Vorlage in den Kühlapparat steigenden Wasser Schichten gesättigter wässriger Blausäure entstehen. Das Verhältniss zwischen Blutlaugensalz, Säure und Wasser zu ändern, ist nicht rathsam; mehr Schwefelsäure zu nehmen ist überflüssig, da mehr Wasserstoffcyanid dadurch nicht entwickelt wird, weniger zu nehmen ist nicht gut, weil dann die Zersetzung weniger leicht und vollständig erfolgt; ohne Wasserzusatz würde Kohlenoxyd entstehen (S. 719), bei mehr Wasser aber dieses zum Theil mit überdestilliren, das Destillat also verdünnen.

Wasserfreie Blausäure ist in gleicher Weise aus Blutlaugensalz, Schwefelsäure und Wasser zu erhalten. Man lässt das entwickelte Wasserstoffcyanidgas aber durch ein U-förmig gebogenes Glasrohr gehen, dessen einer, dem Entwicklungskolben zugewandter Schenkel zur einen Hälfte mit Marmorstücken, zur andern ebenso wie der ganze zweite Schenkel mit groben Calciumchloridstücken gefüllt ist, verbindet letzteres mit einem Kühlapparat und lässt dessen Ende in eine trockne Vorlage treten, die in einer Kältemischung (S. 309) liegt. Wird beim Austreiben des Gases das U-förmig gebogene Rohr erst in eiskaltes Wasser gestellt, so sammelt sich zwischen seinen Calciumchloridstücken flüssige, durch den Marmor von übergerissener Schwefelsäure befreite Blausäure an. Wird aber nach beendeter Gasentwicklung das U-förmige Rohr in 30 bis 40° warmes Wasser gestellt, nachdem sein dem Entwicklungskolben zugekehrter Schenkel geschlossen ist, so geht durchs Calciumchlorid entwässerte Blausäure durch den Kühlapparat in die Vorlage und erstarrt hier theilweis oder ganz krystallinisch.

Andere Bereitungsweisen der Blausäure sind:

Zersetzung von Quecksilbercyanid mit Salzsäure (Gay-Lussac), doch nicht ohne Zusatz von Ammoniumchlorid ($HgCy_2 + NH_4Cl + 2HCl = 2HCy + HgNH_4Cl_3$), sonst werden nur $^2/_3$ des im Cyanid enthaltenen Cyans als Wasserstoffcyanid gewonnen, weil das entstehende Quecksilberchlorid mit Wasserstoffcyanid eine erst in höherer Temperatur zu zersetzende Verbindung eingeht (Bussy und Buignet);

Mischung von 4 Th. reinem Kaliumcyanid in 60 Th. Wasser gelöst mit 9 Th. Weinsäure, Filtriren der neben wenig Weinstein 2·75 Proc. HCy enthaltenden Lösung ($KCy + C_4H_6O_6 = KC_4H_5O_6 + HCy$), (Clarke);

Schütteln von 43·36 Th. Bleicyanid mit einer Mischung von 28 Th. Schwefelsäure (1·82 spec. Gew.) und 460 Th. Wasser, Filtriren der 2·5 Procent HCy enthaltenden Lösung ($PbCy_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2HCy$), (Thomson);

Einleiten von Wasserstoffsulfid in eine Lösung von 1 Th. Quecksilbercyanid in 8 Th. Wasser, Schütteln der vom entstandenen Quecksilbersulfid abfiltrirten Lösung zur Entfernung überschüssigen Wasserstoffsulfids mit Bleicarbonat und abermals Filtriren der 2·5 Procent HCy enthaltenden Lösung ($HgCy_2 + H_2S = HgS + 2HCy$), (Vauquelin).

Wasserfreie Blausäure ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von 0·696 spec. Gew. bei 18°, die betäubend, bittermandelölähnlich riecht, beim Entzünden mit wenig leuchtender Flamme brennt, bei 26·5° siedet, bei — 15° zu farblosen, federartigen Krystallen erstarrt, so rasch verdunstet, dass ein Tropfen am Glasstab zum Theil fest wird. Sie wirkt höchst giftig, verursacht in geringster Menge eingeathmet Schwindel, Kopfweh, Uebelkeit, tödtet schon in Gaben von 5 cg einen Menschen. Gegenmittel bei Blausäurevergiftungen sind Einathmungen von verdünntem Chlor oder Ammoniakgas, obgleich beide mit Blausäure die ebenso giftigen Cyanchlorid resp. Ammoniumcyanid geben. Blausäure röthet kaum Lackmus.

Sie löst sich in jeder Menge Wasser, Weingeist und Aether, in Wasser unter Temperaturerniedrigung und Volumverminderung, was auf Bildung eines Hydrats ($2\,HCN, 3\,H_2O$) schliessen lässt. Sie hält sich, wenn ganz rein, unverändert, ihre wässrige Lösung aber zersetzt sich besonders im Licht wie wässrige Cyanlösung (S. 740), namentlich, oder vielleicht nur bei Gegenwart selbst minimaler Mengen von Ammoniak oder Alkali; auch hier verhindert ein sehr geringer Zusatz einer Mineralsäure die Zersetzung. Geht ihr Dampf durch glühende Röhren, so zersetzt er sich in Cyan und Wasserstoff, etwas Stickstoff und Kohle; geht er über glühenden Eisendraht, so entstehen Wasserstoff, Stickstoff und Kohle. Beim Erwärmen mit löslichen Basen oder concentrirten Mineralsäuren geht sie unter Wasseraufnahme in Ammoniak und Ameisensäure über (S. 740). Mit Wasserstoffverbindungen der Halogene bildet sie den Ammoniumverbindungen ähnliche Verbindungen, z. B. mit Wasserstoffchlorid $= HCN,HCl$, ebenso mit gewissen Metallchloriden, z. B. mit Antimonchlorid $= SbCl_5, 3\,HCN$.

Blausäure ist eine schwache einbasische Säure, bildet den Haloidsalzen ähnliche Salze, Cyanide, wenn Metalloxyde in Blausäure gelöst, oder in Wasser lösliche Cyanide mit andern Metallsalzlösungen zersetzt werden. Alkali- und Erdalkalicyanide sind in Wasser löslich, die übrigen mit Ausnahme von Quecksilbercyanid in Wasser unlöslich; letztere lösen sich aber sämmtlich in Alkalicyanidlösung auf, bilden mit ihnen lösliche Doppelcyanide, die grösstentheils aus ihren Lösungen krystallisirt zu erhalten sind.

Zu prüfen ist Blausäure auf Mineralsäuren: Ihre Gegenwart veranlasst eine bleibend rothe Färbung von Lackmuspapier, sowie die Fällung von rothem Quecksilberjodid auf Zusatz von (Quecksilberkaliumcyanjodid*), das alle Säuren, mit Ausnahme von Kohlensäure und Blausäure, zersetzen ($2\,HgKCy_2J + 2\,H_2SO_4 = HgJ_2 + 4\,HCy + HgSO_4 + K_2SO_4$), (Caillot); ist Schwefelsäure zugegen so trübt sich die Säure auf Zusatz von Bariumchlorid, ist Salzsäure darin, so hinterlässt sie mit überschüssigem Ammoniak versetzt beim Verdampfen im

---

*) Beim Mischen heisser concentrirter weingeistiger Lösungen von 3 Th. Quecksilbercyanid und 2 Th. Kaliumjodid krystallisirt die Verbindung beim Erkalten aus, sie wird in Wasser gelöst (Liebig).

Wasserbade weisses Ammoniumchlorid, aus dessen wässriger Lösung Silbernitrat weisses Silberchlorid fällt; Ameisensäure veranlasst eine Reduction von Silber aus zugesetztem Silbernitrat, welches das ausfallende Silbercyanid grau färbt.

Früher war in einigen Pharmakopöen eine wässrige Blausäure als

Acidum hydrocyanicum (Acidum Borussicum) aufgenommen. Nach der Pharm. Boruss. Ed. VI. wurde eine Mischung von 7 Th. Blutlaugensalz, 7 Th. Schwefelsäure, 24 Th. Wasser und 54 Th. Weingeist destillirt, das Destillat mit Wasser auf 60 Th. gebracht, eine etwa 2procentige Blausäure erhalten. Mit Recht ist das Präparat nicht in die Pharm. germ. aufgenommen, da es zu energisch wirkt, oder beim Aufbewahren, auch bei Weingeistgehalt, leicht sich zersetzt und dann unwirksam wird. Dagegen sind einige blausäurehaltige Präparate in die Pharm. germ. aufgenommen.

a) Aqua amygdalarum amararum, Bittermandelwasser. Es ist eine Lösung von Wasserstoffcyanid und Bittermandelöl in weingeisthaltigem Wasser. Nach der Pharm. germ. werden 12 Th. zerstossene, durch kaltes Pressen von fettem Oel befreite bittere Mandeln wieder fein gepulvert mit 80 Th. Wasser angerieben, 2 Th. Weingeist dazu gesetzt und von dieser Mischung 10 Th., oder so viel abdestillirt, dass das Destillat 0·1 Proc. Wasserstoffcyanid enthält. Der hierbei stattfindende Process ist folgender: Weder Wasserstoffcyanid noch Bittermandelöl, der Aldehyd der Benzoësäure, präexistiren in den bitteren Mandeln, sondern bilden sich aus dem in ihnen bis zu 3·3 Proc. vorkommenden Amygdalin beim Einwirken des gleichfalls in ihnen enthaltenen eiweissartigen Emulsins und des Wassers, wobei das Amygdalin unter Wasseraufnahme sich in Wasserstoffcyanid, Bittermandelöl und Traubenzucker zersetzt, die beiden ersteren sogar lose mit einander verbunden mit dem zugesetzten Weingeist und Wasser überdestilliren, Traubenzucker zurückbleibt:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = HCy + C_6H_5.COH + 2C_6H_{12}O_6.$$

Das Präparat ist aus süssen Mandeln nicht zu gewinnen, da sie zwar Emulsin, aber kein Amygdalin enthalten; kaltes Pressen der bitteren Mandeln vor ihrer Destillation vermindert ihren Gehalt an Amygdalin und Emulsin nicht, hat vielmehr den Vortheil, dass der etwa 60 Proc. der Mandeln betragende Presskuchen sich feiner als die Mandeln pulvern lässt, die Zersetzung seines

Amygdalins um so vollständiger erfolgen kann. Die Destillation lässt sich am besten mit gespannten Wasserdämpfen ausführen, welche man durch das mit Wasser und Weingeist angerührte Mandelkuchenpulver streichen lässt. Doch ist es zu empfehlen, vorher die Mischung einige Stunden bei 20 bis 40° stehen zu lassen, damit das Emulsin, welches beim Sieden der Mischung gerinnt und dann unwirksam ist, das Amygdalin schon vorher vollständig zersetzen kann. Ohne solche Maceration enthält der Destillationsrückstand stets unzersetzt gebliebenes Amygdalin, giebt in Folge dessen auf Zusatz von gepulverten süssen Mandeln noch blausäurehaltiges Destillat, und es kann kaum mehr Destillat von richtigem Blausäuregehalt gewonnen werden, als die Pharmakopoe verlangt; nach der Maceration ist alles Amygdalin zersetzt und leicht gewinnt man die Hälfte an richtigem Destillat mehr.

Die Destillation lässt sich aber auch über freiem Feuer ausführen, wenn man nur sorgt, dass die Mandelmasse am Boden der Destillirblase nicht anbrennen kann, also nicht zu rasches und namentlich zuletzt zu starkes Feuer giebt, oder zur Verhütung des Anbrennens auf den Boden der Blase etwas geruchloses langes Stroh, darauf die Mandelmischung bringt. Da die Mandelmasse beim Destilliren wegen ihres grossen Eiweissgehaltes stark schäumt, so thut man gut 12 Th. des Presskuchenpulvers gleich in 120 Th. siedendes Wasser zu bringen, wodurch sein Eiweiss coagulirt, sein Amygdalin unzersetzt sich löst. Dem abkolirten Auszug setzt man nach dem Erkalten 1 Th. Presskuchenpulver zu, der mit 20 Th. Wasser angerieben worden ist und destillirt nun nach Zusatz von Weingeist, ohne dass die Mischung schäumt. In diesem 1 Th. Mandelpulver ist noch mehr als genügend Emulsin enthalten, um die Zersetzung seines eigenen und des bereits gelösten Amygdalins zu veranlassen.

Ob die vorgeschriebene Menge Weingeist dem Mandelbrei zugesetzt und mit überdestillirt wird, oder ob sie dem wässrigen Destillat hinterher zugesetzt wird, ist für den Blausäuregehalt des Destillats gleichgültig, der Weingeist dient lediglich dazu, um das in Wasser wenig lösliche Bittermandelöl des Destillats zu lösen.

Bittermandelwasser ist fast klar, darf wenig trübe sein, riecht nach Bittermandelöl. Es darf nicht brenzlich riechen, muss auch noch nach Bittermandelöl riechen, wenn es mit Quecksilberoxyd geschüttelt, und dadurch seine Blausäure in geruchloses Quecksilbercyanid verwandelt wurde. Es wird mit Ammoniak vermischt allmälig trübe, weil sein Bittermandelöl etwas Hydrobenzamid, $(C_6H_5\text{-}CH)_3N_2$, bildet. Ein Zusatzvon Nitrobenzol, (Mirbanöl), das wie Bittermandelöl riecht, ist daran zu erkennen, dass das Wasser nach Zusatz von wenig Salpetersäure und mehrstündigem Erhitzen im Wasserbade noch riecht, während reines Wasser geruchlos sein wird, denn die Blausäure ist verflüchtigt, sein Bittermandelöl in geruchlose Benzoësäure verwandelt. Es soll nach Pharm. germ. 0·1 Proc. Wasserstoffcyanid enthalten (Prüfung s. unten).

b) Aqua amygdalarum amararum diluta ist ein Gemisch von 1 Th. des vorigen Wassers mit 19 Th. reinem Wasser, statt des früheren Kirschwassers, Aqua cerasorum, aufgenommen, das durch Destillation von zerquetschten Kirschen, oder zerstossenen Kirschsteinen mit Wasser erhalten wurde.

c) Aqua lauro-cerasi, Kirschlorbeerwasser. Ist eine Lösung von blausäurehaltigem Kirschlorbeeröl in weingeisthaltigem Wasser. Nach der Pharm. germ. werden 12 Th. frische, zerschnittene und mit einem Holzpistill im Steinmörser zerstampfte Kirschlorbeerblätter (Prunus Lauro-Cerasus *L.*) mit 36 Th. Wasser und 1 Th. Weingeist übergossen destillirt, bis etwa 10 Th., oder so viel abdestillirt ist, dass das Destillat dem Bittermandelwasser in Wirksamkeit gleich kommt, d. h. doch wohl ebenso viel Blausäure als dieses enthält. Auch Kirschlorbeerblätter enthalten Blausäure und Oel nicht fertig gebildet; der sie liefernde Stoff ist wahrscheinlich Laurocerasin (amygdalinsaures Amygdalin?), das durch einen Eiweisskörper in ähnlicher Weise unter Wasseraufnahme in Blausäure und ein dem Bittermandelöl fast ganz gleiches Kirschlorbeeröl zersetzt wird, wie das Amygdalin der bitteren Mandeln durch Emulsin.

Zur Darstellung des Präparats können nur frische, am besten im Juli und August gepflückte Blätter verwendet werden, trockne Blätter geben kein blausäurehaltiges Destillat. Die Destillation kann mit Dampf, recht gut aber auch über freiem Feuer ausgeführt werden, zumal ein Anbrennen der Blätter und starkes Aufschäumen nicht leicht zu befürchten ist.

Kirschlorbeerwasser ist klar, riecht angenehm, stark nach Blausäure, ist wie Bittermandelwasser auf seinen Geruch zu prüfen, den es auch wie jenes nach dem Schütteln mit Quecksilberoxyd haben muss; sein Wasserstoffcyanidgehalt muss dem des Bittermandelwassers gleich 0·1 Proc. sein (Prüfung s. unten).

Zu erkennen ist Wasserstoffcyanidgas daran, dass es einen frisch mit Guajaktinctur (5 g Guajakharz in 100 g Weingeist) getränkten und wieder getrockneten Papierstreifen, der durch 2000fach verdünnte Kupfersulfatlösung gezogen ist, sogleich intensiv blau färbt. Die Reaction tritt noch ein, wenn in einem 2 Liter fassenden Kolben auch nur eine einzige zerstossene bittere Mandel mit Wasser übergossen erwärmt wird (Böttger); sie beruht auf Bildung von Ozon, welches Guajakharz bläuet ($12\,HCy + 9\,CuSO_4 + 3\,H_2O = 3\,CuCy_2 + 3\,\text{Ȼu}Cy_2 + 9\,H_2SO_4 + O_3$), ist aber nicht sicher beweisend für Blausäure, da auch Ammoniak, flüchtige Ammoniumsalze, Stickstoffdioxyd dieselbe Bläuung veranlassen können (Pagenstecher, Schönbein).

Aus wässriger Blausäure fällen: Silbernitrat weisses, flockiges, in Ammoniak oder Kaliumcyanid lösliches, in verdünnter Salpetersäure unlösliches Silbercyanid, das zum Unterschiede von Silberchlorid nach dem Trocknen beim Glühen in Dicyan und zurückbleibendes Silber (nebst etwas Paracyan) sich zerlegt; Quecksilberoxydulnitrat graues, fein vertheiltes Quecksilber, während Quecksilbercyanid gelöst wird ($2\,HCy + \text{Ħg}(NO_3)_2 = Hg + HgCy_2 + 2\,HNO_3$). Wird mit einigen Tropfen Kaliumhydroxydlösung alkalisch gemachte Blausäure mit etwas Kupfersulfat, darauf mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt, so fällt weisses, in Kaliumcyanid lösliches Kupfercyanür (Lassaigne). Wird mit überschüssiger Kaliumhydroxydlösung vermischte Blausäurelösung mit Eisenoxydulsulfat vermischt, so geht Blutlaugensalz in Lösung, Eisenhydroxydul scheidet sich aus; wird dann die Mischung tüchtig geschüttelt, so oxydirt sich letzteres zum Theil durch den Sauerstoff der Luft zu Eisenhydroxyd, und setzt man nun überschüssige Salzsäure hinzu, so wird das entstehende Eisenchlorid aus der Blutlaugensalzlösung Berlinerblau fällen. Wird Blausäure erst mit einem Tropfen Natronlauge, dann mit einigen Tropfen schwefelhaltigem Ammoniumhydrosulfid vermischt in einem Porcellanschälchen erwärmt, der Ueberschuss des Ammoniumhydrosulfids verdunstet, so hinterbleibt Natriumsulfocyanat, dessen wässrige Lösung sich mit einem Tropfen Salzsäure und einigen Tropfen Eisenchloridlösung blutroth färbt, weil Eisensulfocyanat entsteht (Liebig). Statt des schwefelhaltigen Ammoniumhydrosulfids ist auch Natriumthiosulfat zu verwenden (Jacquemin).

In gleicher Weise ist Cyan in wässriger Lösung von Cyaniden zu erkennen, nur fällt Silbernitrat aus Alkalicyanidlösung erst nach Zusatz von Salpetersäure Silbercyanid, weil dies mit Alkalicyanid ein lösliches Doppelsalz bildet, das erst durch Säure zersetzt wird; ebenso fällt es aus Quecksilbercyanidlösung nicht Silbercyanid, sondern ein krystallinisches Doppelsalz, $HgCy_2, AgNO_3, 2H_2O$. Wird zu wässriger Kaliumcyanidlösung Pikrinsäure gesetzt, darnach die Mischung erwärmt, so färbt sie sich blutroth von gebildeter Isopurpursäure, (Hlasiwetz), Pikrocyaminsäure (Bayer), $C_8H_5N_5O_6$.

Um Cyan in Cyaniden und Doppelcyaniden zu erkennen, welche mit verdünnten Säuren keine Blausäure entwickeln, schmilzt man sie mit Natriumcarbonat zusammen, zieht die Schmelze mit kaltem Wasser aus und prüft die Lösung des gebildeten Natriumcyanids in oben angegebener Weise. Oder man schmilzt das Cyanid mit Natriumthiosulfat zusammen und erhält Natriumsulfocyanat, in dessen Lösung mit Eisenchlorid das Cyan nachzuweisen ist (Fröhde).

Um Cyan in Blausäure oder Cyaniden quantitativ zu bestimmen, fällt man aus ihren mit Salpetersäure angesäuerten Lösungen mit Silbernitrat weisses, flockiges Silbercyanid (Ausnahme Quecksilbercyanid s. oben). Das aus der Lösung einer gewogenen Menge der Substanz in einem Becherglase gefällte Silbercyanid wird auf einem vorher bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 100° mit Filter gewogen. Gewicht des Filters mit Inhalt ÷ Gewicht des Filters = Gewicht des Silbercyanids, von dem 100 Th. = 19·4 Th. Cyan, oder 20·14 Th., also fast genau 5 Th. = 1 Th. Wasserstoffcyanid entsprechen.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Salzsäure oder Chloriden wird der mit Silbernitrat erhaltene Niederschlag aus Silbercyanid und Silberchlorid bestehen: Man wägt ihn nach dem Waschen und Trocknen, verwandelt ihn hinterher durch Erwärmen mit Salzsäure vollständig in Silberchlorid und wägt dieses wieder. Das Molekulargewicht des Silberchlorids = 143·5, das des Silbercyanids = 134, die Differenz = 9·5, eine Gewichtszunahme von 9·5 Th. entspricht 26 Th. Cyan (CN); wird sie mit 26:9·5 = 2·737 multiplicirt, so ist das Product die Menge des Cyans, von dem 100 Th. = 103·84 Th. Wasserstoffcyanid entsprechen.

Zu maassanalytischer Bestimmung der Blausäure eignet sich

Liebig's Methode, die darauf beruht, dass Blausäure in wässriger Lösung mit Kaliumhydroxyd Kaliumcyanid, dieses mit Silbernitrat lösliches Kaliumsilbercyanid bildet, letzteres weder durch Kaliumhydroxyd noch durch Natriumchlorid zersetzt wird, dass seine Bildung der von Silberoxyd und Silberchlorid durch jene Reagentien vorausgeht und beendet ist, sobald sie Silbernitrat zersetzen. Versetzt man daher eine blausäurehaltige, mit Kalilauge übersättigte Flüssigkeit mit einer titrirten Silbernitratlösung, so verschwindet der entstehende Niederschlag von Silbercyanid so lange, bis genau die Hälfte des Kaliumcyanids in Silbercyanid, und dieses durch die andere Hälfte in Kaliumsilbercyanid umgewandelt ist. Ist vorher wenig Kochsalz zugefügt, so wird nun auf weiteren Zusatz von Silberlösung eine bleibende Trübung der Mischung eintreten, weil Silberchlorid sich ausscheidet. Aus der bis zur beginnenden Trübung der Mischung verbrauchten Menge Silberlösung ist die des Wasserstoffcyanids zu berechnen: 1 Mol. $AgNO_3$ = 2 Mol. HCy:

$$\begin{aligned} HCy + KOH &= KCy + H_2O;\\ \underset{\substack{\| \\ \underbrace{2\,HCy}_{\substack{54\\(5{\cdot}4)}}}}{\underbrace{2\,KCy}} + \underbrace{AgNO_3}_{\substack{170\\(17)}} &= KAgCy_2 + KNO_3. \end{aligned}$$

Es wird dazu $^1/_{10}$-Normalsilberlösung gebraucht (S. 231), 1 cbcm = 0·017 g $AgNO_3$, = 0·0054 g HCy. In einem Becherglase werden 5·4 g der zu prüfenden Blausäure mit 200 bis 500 cbcm Wasser verdünnt, zur Mischung einige Tropfen Kochsalzlösung und Kalilauge bis zur deutlich alkalischen Reaction gesetzt, dazu aus einer Bürette die Silberlösung unter gutem Umrühren, bis die Mischung eben bleibend milchig trübe erscheint. Die Anzahl der bis dahin verbrauchten cbcm Silberlösung durch 10 dividirt entspricht dem Procentgehalt der Blausäure an Wasserstoffcyanid. Sind z. B. 49 cbcm verbraucht, so entsprechen sie 49 × 0·0054 = 0·2646 g HCy, und da diese in 5·4 g Blausäure waren, so enthält sie entsprechend der verbrauchten Anzahl cbcm Silberlösung durch 10 dividirt 4·9 Proc. Wasserstoffcyanid nach der Gleichung 5·4 : 100 = 0·2636 : 4·9.

In gleicher Weise wird der Wasserstoffcyanidgehalt in Bittermandelwasser und Kirschlorbeerwasser bestimmt. Man nimmt dazu 54 g Bittermandelwasser, fügt einen nur geringen Ueberschuss von Kalilauge, eine Spur Kochsalz und zur Klärung der Mischung noch einige cbcm Weingeist hinzu und titrirt wie angegeben mit $^1/_{10}$-Normalsilberlösung. Die bis zur entstehenden bleibenden Trübung der Mischung verbrauchten cbcm Silberlösung geben mit 100 dividirt den Procentgehalt des Wassers an Wasserstoffcyanid (s. oben). Sind für 54 g Wasser 12 cbcm Silberlösung verbraucht worden, so enthält es 0·12 Proc. Wasserstoffcyanid und muss, damit es der Anforderung der Pharm. germ. entsprechend 0·1 Proc. enthält, mit 20 Proc. Wasser verdünnt werden.

Um Bittermandelwasser für diese Bestimmung messen zu können ist die abzumessende Menge aus seinem spec. Gewicht zu berechnen; ist dieses 0·98, so entsprechen 54 g = 55·1 cbcm nach der Gleichung 0·98 : 1 = 54 : 55·1.

Die maassanalytische Bestimmung des Wasserstoffcyanids in Bittermandel- und Kirschlorbeerwasser ist rascher auszuführen und ebenso genau, wie die gewichtsanalytische. Bei dieser wird das Wasserstoffcyanid in Silbercyanid übergeführt, aus seiner Menge die des ersteren berechnet (S. 749); aber es lässt sich aus beiden Wässern nicht alles Wasserstoffcyanid direct mit Silbernitrat ausfällen, sondern erst, nachdem in ihnen durch überschüssiges Ammoniak die Verbindung von Wasserstoffcyanid und Bittermandelöl resp. Kirschlorbeeröl zersetzt, und die Mischung hinterher wieder mit Salpetersäure angesäuert worden ist. Bei der maassanalytischen Bestimmung ist ein solcher Ammoniakzusatz nicht nöthig, da Kalilauge angewendet wird und ebenso wirkt.

Zur Nachweisung von Blausäure in gerichtlichen Fällen in Speisen, Mageninhalt, Erbrochenem u. dergl. prüft man sie zunächst nach Ansäuern mit Weinsäure auf ihren Geruch, erkennt dabei Blausäure, wenn nicht sonst riechende Stoffe zugegen sind. Da das aber häufig der Fall ist, so ist es sicherer gleich die Guajakharzkupferprobe zu machen (S. 748). Man bringt die Stoffe in einen Kolben, säuert sie mit Weinsäure an, befestigt im Hals des Kolbens mittelst Korks einen mit Kupfersulfatlösung getränkten Guajakpapierstreifen und erwärmt gelinde auf etwa 50°: Wird der Papierstreifen nicht blau, so ist sicher Blausäure nicht vorhanden, eine weitere Prüfung darauf überflüssig; wird er blau, so ist ihre Anwesenheit wahrscheinlich, es muss ihre Abscheidung aus den Stoffen versucht werden.

Es werden die mit Wasser zu dünnem Brei angerührten und mit Weinsäure schwach angesäuerten Stoffe aus einer mit Kühlapparat verbundenen, im Paraffinbade liegenden Retorte destillirt, das Destillat in einer wenig Wasser enthaltenden Vorlage aufgesammelt, bis etwa $^1/_4$ bis $^1/_3$ der Mischung überdestillirt ist. Die Blausäure wird hauptsächlich im ersten Theil des Destillats sein, allein um sie ganz zu erhalten darf die Destillation nicht zu früh unterbrochen werden. Die Blausäure wird im Destillat durch die S. 748 angegebenen Reactionen erkannt, namentlich durch die Ueberführung in Eisensulfocyanat und Berlinerblau, ihre Menge aus der des daraus zu fällenden Silbercyanids berechnet (S. 749). Da aber das Destillat neben Wasserstoffcyanid auch Wasserstoffchlorid enthalten kann, so muss es vor der Fällung mit Silbernitrat erst über gefälltes Calciumcarbonat oder Boraxpulver rectificirt werden. Die Salzsäure, aber nicht die Blausäure, wird hierbei gebunden und das salzsäurefreie, blausäurehaltige Destillat giebt mit Silbernitrat nur Silbercyanid. Ueber Nachweisung von Blausäure, auch bei Anwesenheit von Blutlaugensalz, siehe Otto's Ausmittelung der Gifte, 5. Aufl. S. 22.

2) Cyanchlorid (Chlorcyanür), $CNCl$, entsteht beim Einwirken von Chlor auf wässrige Blausäure, auf wässrige bis 0° abgekühlte Kaliumcyanidlösung, oder im Dunkeln auf gesättigte wässrige Quecksilbercyanidlösung, in der noch zerriebenes Salz suspendirt ist. Ist bei — 18° in langen durchsichtigen Nadeln krystallisirt, schmilzt bei — 15°, siedet bei wenig höherer Temperatur. Das farblose Cyanchloridgas riecht unangenehm, reizt die Augen zu Thränen, ist sehr giftig, bleibt bei 4 Atm. Druck noch bei + 20° flüssig, löst sich in Wasser, Weingeist, Aether, verbindet sich mit einigen Metallchloriden. Chlorhaltiges Cyanchlorid wird in kurzer Zeit festes, polymeres Tricyanchlorid, Cyanurchlorid $(CN)_3Cl_3$; es ist weiss, riecht stechend, an Mäuseexcremente erinnernd, schmilzt bei 140°, siedet bei 190°, ist sehr giftig, wenig aber unzersetzt in kaltem Wasser, ebenso in absolutem Weingeist und Aether löslich, wird aber durch wasserhaltigen Weingeist unter Wärmeentwicklung in Salzsäure und Cyanursäure zersetzt.

3) Cyanbromid (Bromcyanür), $CNBr$, entsteht beim Einwirken von Brom auf Blausäure oder Cyanide, bildet zarte durchsichtige Prismen, die bald Würfel werden, stechend riechen, die Augen zu Thränen reizen. Es ist sehr giftig, geht beim Erhitzen mit Aether in zugeschmolzenen Röhren auf 140° in amorphes,

weisses Tricyanbromid, Cyanurbromid, $(CN)_3Br_3$, über, das in feuchter Luft unter Entwicklung von Wasserstoffbromid, leichter beim Erwärmen mit Wasser, in Cyanursäure übergeht.

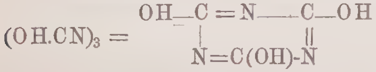
4) Cyanjodid (Jodcyanür), CNJ, kommt oft als Verunreinigung im käuflichen Jod vor (S. 247), entsteht beim Einwirken von Jod auf Cyanide, bildet lange, weisse, sehr zarte und lockere Nadeln, aus Aetherlösung krystallisirt kleine vierseitige Tafeln, riecht durchdringend, zu Thränen reizend, ist sehr giftig, siedet erst über 100°, verdampft jedoch schon bei niederer Temperatur, ist in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich. Sein Verhalten gegen Alkalisulfitlösung s. S. 247.

5) Cyansäuren. Verbindungen des Cyans mit Sauerstoff sind nicht bekannt, wohl aber zwei Säuren, welche als Cyansäure und ihr polymere Cyanursäure unterschieden werden. Von beiden existiren zwei isomere Modificationen, die in ihrer molekularen Structur verschieden sind, von denen doch nur je eine isolirt ist, die andere nur in Verbindungen bekannt ist. Die Constitution der beiden Cyansäuren zeigen die Formeln:

$$OH.CN = \overset{'}{O}H-\overset{''''}{C}\equiv\overset{'''}{N} \quad \text{und} \quad CO.NH = \overset{''}{N}H=\overset{''''}{C}=\overset{''}{O}.$$

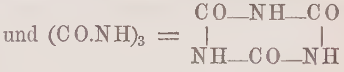
Normale Cyansäure. Isocyansäure.

Nur die letzte ist isolirt, und da sie sich mit grösster Leichtigkeit mit Wasser in Kohlendioxyd und Ammoniak zersetzt, so wird sie als das Imid der Kohlensäure, als Carbimid angesehen, wenn sie auch gewöhnlich als Cyansäure bezeichnet wird. Die Constitution der beiden Cyanursäuren zeigen die Formeln:



$$(OH.CN)_3 = \begin{array}{l} OH-C=N-C-OH \\ \quad\;\; | \qquad\qquad \| \\ \quad\;\; N=C(OH)\text{-}N \end{array}$$

Normale Cyanursäure.



$$\text{und}\ (CO.NH)_3 = \begin{array}{l} CO-NH-CO \\ | \qquad\qquad\quad | \\ NH-CO-NH \end{array}$$

Tricyansäure, Cyanursäure.

Auch hiervon ist nur die letztere isolirt, ihre Bildung aus Isocyansäure spricht dafür, dass sie Tricarbimid ist, wenn sie auch gewöhnlich nur Cyanursäure genannt wird.

a) Cyansäure (Isocyansäure, Carbimid), CO.NH, ist 1818 von Vauquelin beobachtet, aber erst 1822 von Wöhler kennen gelehrt. Salze derselben entstehen beim Einwirken von Luft oder oxydirend wirkenden Stoffen auf Alkalicyanide ($2\,KCN + O_2 = 2\,CO.NK$), beim Einleiten von Dicyangas in wässrige Alkali- oder Erdalkalihydroxydlösung neben Cyaniden [$(CN)_2 + 2\,KOH = CO.NK + KCN + H_2O$]. Aber die Säure kann aus ihren Salzen durch andere Säuren nicht abgeschieden werden, da sie freiwerdend sich sogleich unter Wasseraufnahme in Kohlendioxyd und Ammoniak zersetzt ($CO.NH + H_2O = CO_2 + NH_3$). Sie ist aus der polymeren Cyansäure, der Cyanursäure, darzustellen, welche sich beim Erhitzen in Cyansäure zersetzt:

$$(CO.NH)_3 = 3\,CO.NH.$$

Cyanursäure wird in dem zugeschmolzenen Knie eines vorn offenen, im stumpfen Winkel gebogenen, mit einer gut gekühlten Vorlage verbundenen Glasrohrs erhitzt; die übergehende Cyansäure sammelt sich in der Vorlage als farblose Flüssigkeit, etwas getrübt durch gleichzeitig entstandenes polymeres Cyamelid.

Wasserhelle, leicht bewegliche, stechend riechende, zu Thränen reizende Flüssigkeit, die auf die Haut gebracht eine Blase erzeugt und Schmerz verursacht. Ihr Dampf reagirt sauer, ist nicht entzündbar. Sie ist wenig beständig, geht langsam unter Wärmeentwicklung in weisses, porcellanähnlich aussehendes Cyamelid über; mit Wasser zersetzt sie sich gleich in Kohlendioxyd und Ammoniak, die Lösung enthält aber nach dem Erwärmen auch etwas Harnstoff, da ein wenig Ammoniumcyanat entsteht, aus dem sich beim Erwärmen der Lösung Harnstoff bildet ($CO.N(NH)_4 = CO(NH_2)_2$.

Die Salze der einbasischen Cyansäure, Cyanate, sind meistens in Wasser löslich, geben mit verdünnten Säuren unter Wasseraufnahme Kohlendioxyd und Ammoniak, mit Säureanhydriden Cyamelid. Wie für die Säure ist es auch für die Salze charakteristisch, dass sie durch Atomumlagerung im Molekül in andere procentisch gleich zusammengesetzte Körper übergehen können, das Ammoniumsalz wird Harnstoff, das Kaliumsalz giebt mit wenig Salzsäure nicht Cyansäure, sondern Cyanursäure.

b) Cyanursäure (Tricyansäure), $(CO.NH)_3, 2\,H_2O$, zuerst von Scheele bei trockner Destillation von Harnsäure, 1827 von Serullas beim Kochen von festem Tricyanchlorid mit Wasser, von Wöhler beim Erhitzen von Harnstoff erhalten, wird am leichtesten nach Wurtz gewonnen, wenn man trocknes Chlor auf in einer Retorte schmelzenden Harnstoff einwirken lässt, wobei zugleich Stickstoff, Wasserstoffchlorid und Ammoniumchlorid entstehen:

$$6\,CO(NH_2)_2 + 3\,Cl_2 = 2(CO.NH)_3 + N_2 + 2\,HCl + 4\,NH_4Cl.$$

Dem Rückstand wird mit kaltem Wasser Ammoniumchlorid entzogen, die rückbleibende Cyanursäure lässt sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten.

Farblose, durchsichtige, monokline Prismen, die an der Luft verwittern, geruchlos sind, schwach sauer schmecken und reagiren, wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser, gar nicht in Weingeist und Aether löslich sind. Ihr Verhalten beim Erhitzen s. S. 754; bei längerem Sieden mit concentrirter Salzsäure giebt sie unter Wasseraufnahme Kohlendioxyd und Ammoniak.

Die Salze der dreibasischen Cyanursäure, Cyanurate, sind fast alle schwer oder gar nicht in Wasser löslich, das Natriumsalz ist auch in concentrirter Natronlauge unlöslich. Beim Erhitzen gehen sie in Cyanate über, wobei Cyansäure entweicht, verdünnte Säuren scheiden aus ihnen Cyanursäure aus. Zu erkennen ist die Säure an ihrem Verhalten beim Erhitzen, sowie an der Bildung eines schönen violetten Kupferammonsalzes, das aus ihrer warmen verdünnten ammoniakalischen Lösung durch verdünnte ammoniakalische Kupfersulfatlösung beim Erkalten fällt.

6) Cyansulfid, $(CN)_2S$, ist die einzige bekannte Verbindung des Cyans mit Schwefel, entsteht beim Mischen einer ätherischen Lösung von Cyanjodid mit Silbersulfocyanat ($CNJ + SAgCN = (CN)_2S + AgJ$), hinterbleibt beim Verdunsten der vom Silberjodid abfiltrirten Lösung, wird durch Umkrystallisiren aus heissem Schwefelkohlenstoff in rhombischen Prismen erhalten, die schon bei 30° zu verdampfen beginnen, bei 60° schmelzen. Es ist das Sulfanhydrid der

Sulfocyansäure (Thiocyansäure, Rhodanwasserstoffsäure, Schwefelblausäure), von der zwei, der Cyansäure und der Isocyansäure entsprechend zusammengesetzte isomere Modificationen existiren können, also eine normale Sulfocyansäure und eine Isosulfocyansäure (S. 753). Die einzige bekannte Sulfocyansäure scheint nicht der Isocyansäure (Carbimid), sondern der nicht isolirten normalen Cyansäure zu entsprechen, also der Formel

$$SH.CN = S\overset{\prime}{H}-\overset{\prime\prime\prime\prime}{C}\equiv\overset{\prime\prime\prime}{N}$$

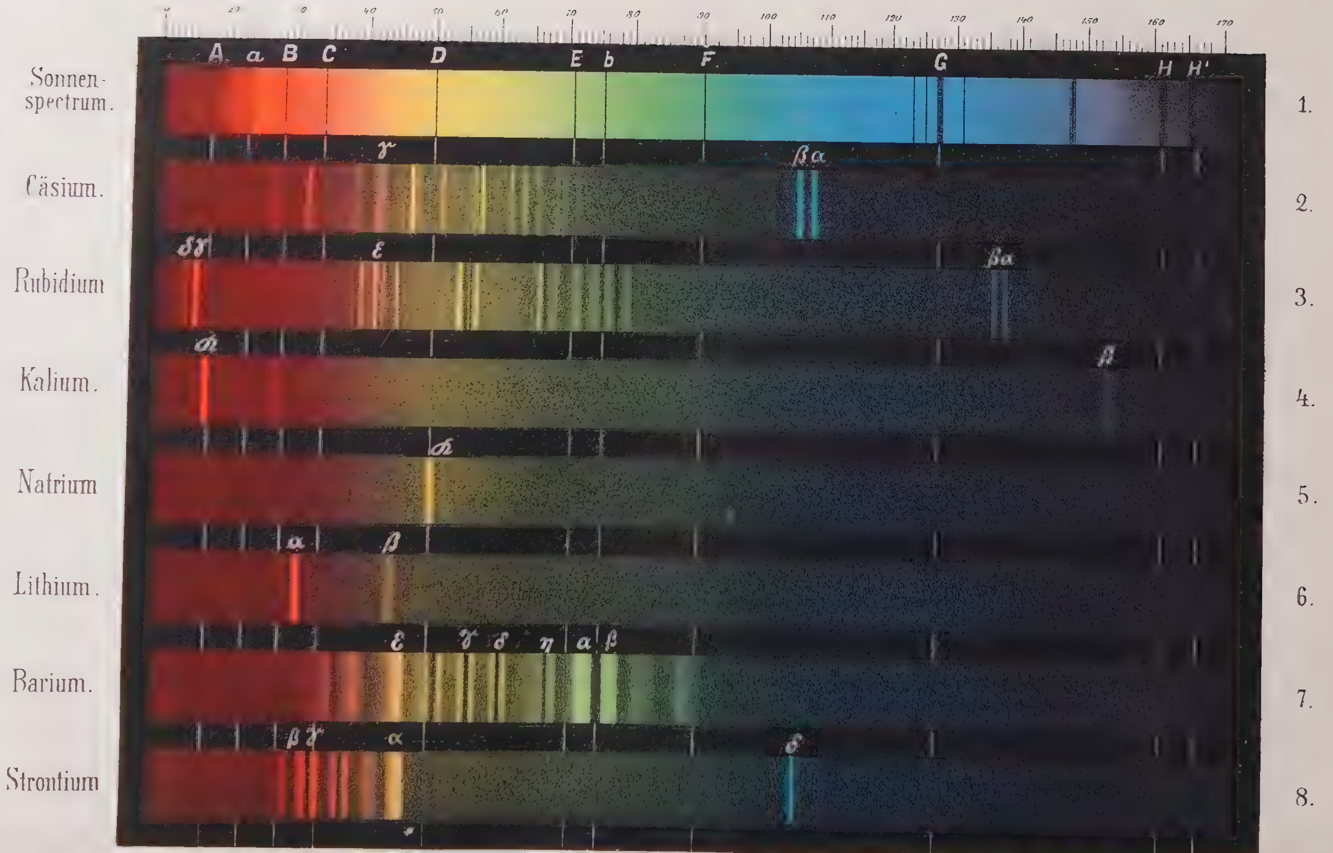
entsprechend zusammengesetzt zu sein. Sie ist von Buchholz 1798 beobachtet, von Porret 1808 untersucht, ist aus ihren Salzen abzuscheiden, welche ähnlich wie die Cyanate sich bilden, z. B. bei schwachem Glühen von Kaliumcyanid mit Schwefel ($KCN + S = SK.CN$), beim Glühen stickstoffhaltiger Kohle mit Kaliumcarbonat und Schwefel, beim Erhitzen von Kaliumcyanidlösung mit Schwefel. Blausäure giebt mit schwefelhaltigem Ammoniumhydrosulfid Ammoniumsulfocyanat ($HCN + NH_4HS$

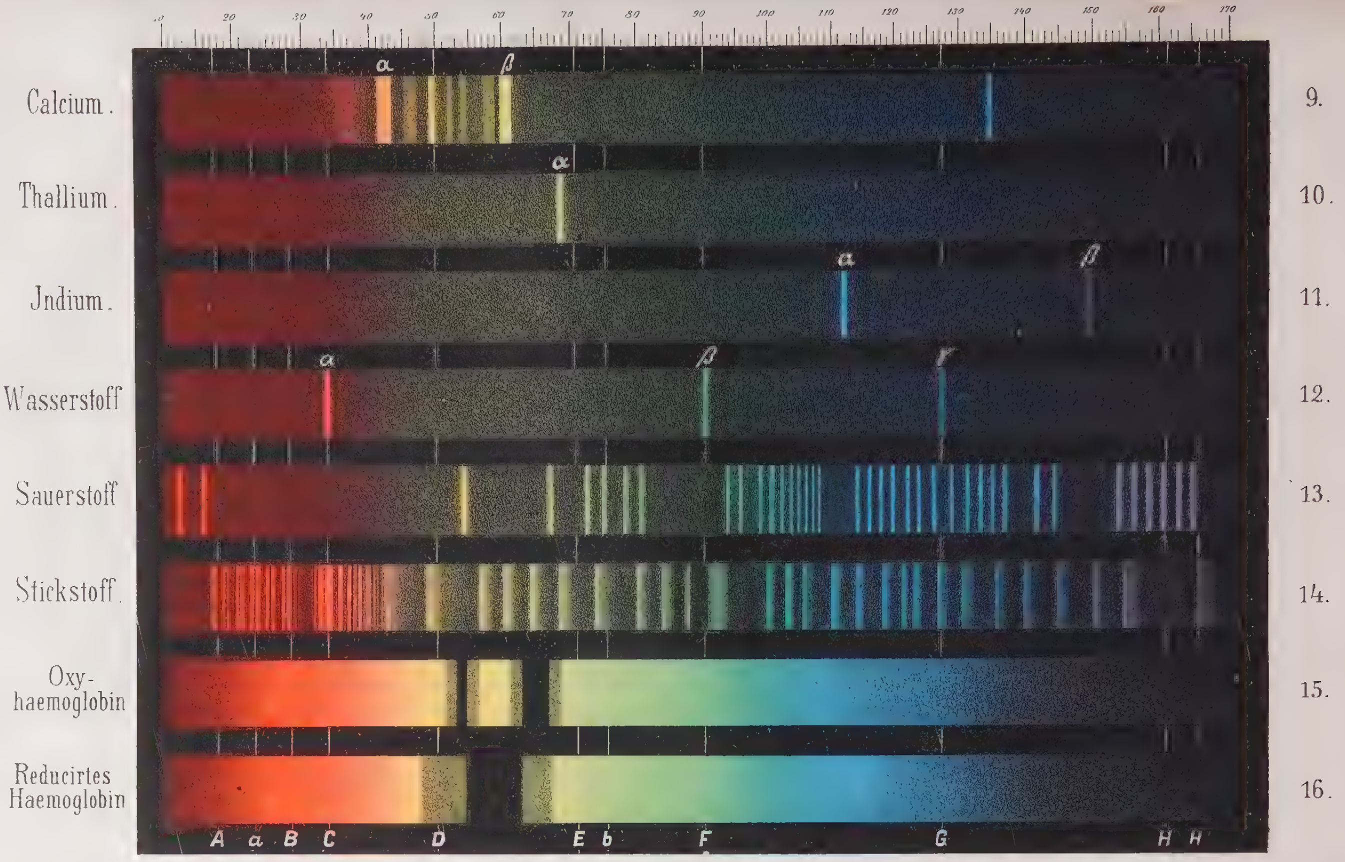
$+ S = S(NH_4)CN + H_2S$), wasserstoffsulfidhaltige Blausäure wird bei Luftzutritt durch Oxydation zu Sulfocyansäure ($HCN + H_2S + O = SH.CN + H_2O$). Wird trocknes Quecksilbersulfocyanat mit Wasserstoffsulfid oder Wasserstoffchlorid behandelt, so entsteht Quecksilbersulfid resp. Quecksilberchlorid und Sulfocyansäure wird frei; werden andere Salze, z. B. Kaliumsulfocyanat in wässriger Lösung mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure destillirt, so geht nicht ganz reine Sulfocyansäure über.

Sulfocyansäure ist eine farblose, stechend riechende, stark sauer schmeckende und reagirende, giftig wirkende Flüssigkeit von 1·022 spec. Gew., die bei 85° (Artus), bei 102·5° (Vogel) siedet, bei — 12·5° in sechsseitigen Säulen krystallisirt. Sie geht rasch in Blausäure und Persulfocyansäure, $S_3H_2C_2N_2$, über, die sich als gelbes Pulver abscheidet.

Die Salze der einbasischen Sulfocyansäure, Sulfocyanate (Rhodanide), sind fast alle in Wasser und Weingeist löslich. Sie sind wie die Säure leicht an der blutrothen Färbung zu erkennen, welche ihre Lösung nach Zusatz von Eisenoxydsalzen annimmt, die auch auf Zusatz von Salzsäure nicht blassgelb wird. Silbernitrat fällt aus ihren Lösungen selbst bei Anwesenheit starker Säuren Silbersulfocyanat; man wendet titrirte Lösungen von Kaliumsulfocyanat zur Bestimmung von Silber an, lässt sie zu der mit Salpetersäure und etwas Eisenoxydsulfat gemischten Lösung so lange zutröpfeln, bis die Mischung eben beginnt roth zu werden als Zeichen, dass das Eisensalz zersetzt wird, alles Silber in Sulfocyanat umgewandelt ist, und berechnet seine Menge aus der der verbrauchten Lösung: 100 Th. Kaliumsulfocyanat, SK.CN, = 111·1 Th. Silber.

Druck von M. Bruhn in Braunschweig.

40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
A
a
B
C
D
E
b
F
G
H
H'
Sonnen-spectrum.
1.
γ
βα
Cäsium.
2.
δγ
ε
βα
Rubidium
3.
α
β
Kalium.
4.
α
Natrium
5.
α
β
Lithium.
6.
ε
γ
δ
η
α
β
Barium.
7.
β
γ
α
δ
Strontium
8.


10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
Calcium.
α
β
9.
Thallium.
α
10.
Jndium.
α
β
11.
Wasserstoff
α
β
γ
12.
Sauerstoff
13.
Stickstoff.
14.
Oxy-
haemoglobin
15.
Reducirtes
Haemoglobin
16.
A
a
B
C
D
E
b
F
G
H
H

Alb Schütze Lith Inst Berlin

In gleichem Verlage erschien:

Hülfsbuch
zur
Ausführung chemischer Arbeiten
für Chemiker, Pharmaceuten und Mediciner.

Von

Dr. Hugo Schwanert,
ordentl. Professor der Chemie an der Universität zu Greifswald.

Zweite, umgearbeitete Auflage.

Mit einer Spectraltafel in Farbendruck.

Preis **5 ℳ. 40 ₰.**

Das Buch, welches in dieser zweiten Auflage hauptsächlich dem praktischen und dem studirenden Chemiker, Pharmaceuten und Mediciner ein Hülfsbuch bei der Ausführung praktischer Arbeiten im Laboratorio sein soll, enthält kurze präcise Angaben über Ausführung gewöhnlicher Reactionen, einfacher und complicirter Analysen, über Anstellung der wichtigsten maassanalytischen Untersuchungen; es enthält tabellarische Uebersichten über die gebräuchlichsten Methoden der Trennung verschiedener Körper von einander, bestimmte Anweisungen über Darstellung, Eigenschaften und Prüfung chemischer und pharmaceutischer Präparate, über Ausmittelung von Giften und Blut bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen und eine sorgfältig ausgearbeitete Anleitung zur Untersuchung thierischer Stoffe, zur Prüfung derselben auf gewisse Bestandtheile und zu deren Abscheidung. Die bei den angeführten Arbeiten stattfindenden chemischen Processe sind nicht nur wörtlich erörtert und erklärt, sondern sie sind auch überall wo es ging in chemischen Formeln und Gleichungen für Jeden verständlich gemacht, der die einfachsten Grundbegriffe von chemischen Elementen und Verbindungen, sowie von deren Bezeichnung besitzt; dadurch werden alle im Buch gemachten Angaben leicht verständlich, und es prägen sich die chemischen Zersetzungen der Körper dem Gedächtniss besser ein, als es bei wörtlicher Anführung derselben allein möglich ist; dadurch ist es aber auch dem angehenden Chemiker, Pharmaceuten und Mediciner bei geringen Vorkenntnissen möglich, mit Hülfe des Buches sich bei seinen praktischen chemischen Arbeiten zurecht zu finden, selbst wenn ihm weitere Unterweisung nicht geboten werden kann.

Wir erlauben uns daher das bereits mehrfach als praktisch brauchbar bezeichnete Buch auch den Herren Pharmaceuten bei ihren praktischen Arbeiten im Laboratorio sowohl während ihrer Studienzeit, als während ihrer Lehr- und Conditionszeit zur Benutzung zu empfehlen, sicher werden sie nach seinem Gebrauch in den zuletzt genannten Zeiten später die Universität gut vorbereitet und mit einer Summe von praktischen und theoretischen chemischen Kenntnissen ausgerüstet beziehen, die ihnen eine schätzenswerthe Grundlage für das weitere Studium der Chemie und Pharmacie bieten wird, deren nothwendige Erwerbung sonst einen bedeutenden Theil der ohnehin oft kurzen Studienzeit beansprucht. Es muss der Apotheker gründliche chemische Kenntnisse bei Ausübung seines Berufes besitzen; er kann sie kaum alle nur während seiner kurzen Studienzeit sich erwerben; er muss durchaus schon in der Lehr- und Conditionszeit eifrig chemische Studien treiben, und das wird ihm gewiss wesentlich erleichtert bei Benutzung dieses Buches, das seiner ganzen Einrichtung nach auch zum Selbststudium erfahrungsmässig geeignet ist und sich auch in dieser Hinsicht Anerkennung verschafft hat.

3 2044 062 596 358

3 2044 062 596 358